

Chimica Fisica

Corso di laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche

Anno Accademico 2015-2016

Prof. Giovanna Fronzoni

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

(edificio C11)

e-mail: fronzoni@units.it

Acquisizione dei concetti fondamentali di

- **termodinamica chimica** (studio dei criteri di spontaneità ed equilibrio nei processi chimici)
- **cinetica chimica** (studio della velocità delle reazioni chimiche)

Libro di testo

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

CHIMICA FISICA

➤ **Termodinamica classica**

➤ **Meccanica quantistica – Spettroscopia**

➤ **Termodinamica statistica**

➤ **Cinetica**

➤ **TERMODINAMICA**

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.....).

La TD considera solo **stati di equilibrio** del sistema e *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**

Massa, m

è una misura della quantità di materia presente

Unità di misura nel SI (Sistema Internazionale) : kg

Quantità di sostanza, n

è una misura del numero di entità specificate (atomi, molecole...) presenti nel campione

Unità di misura nel SI : mole, mol

In **una mole** sono contenute un n. di Avogadro (N_A) di particelle (atomi, molecole, ecc.) con $N_A = 6.022 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$

N_A è una costante

Volume, V

È una misura della quantità di spazio che il campione occupa

Unità di misura nel SI : m³

- **Pressione , P**

P : forza (F) cui è soggetto un campione diviso per l'area (A) su cui è applicata

$$P=F/A$$

Unità di misura nel SI : Pa

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

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**

scala assoluta o scala Kelvin per la quale esiste un punto inferiore avente $T=0$; gli intervalli di T sono chiamati Kelvin (K)

1 K 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

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

Equazione di stato dei gas ideali: è una relazione analitica che lega tra di loro P, V, T e materia di un gas ideale all'equilibrio

$$PV = nRT$$

Costante dei gas R

Il valore di 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

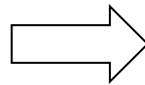
$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$P_T = P_A + P_B$$

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

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$



$$P_A = y_A P_T$$

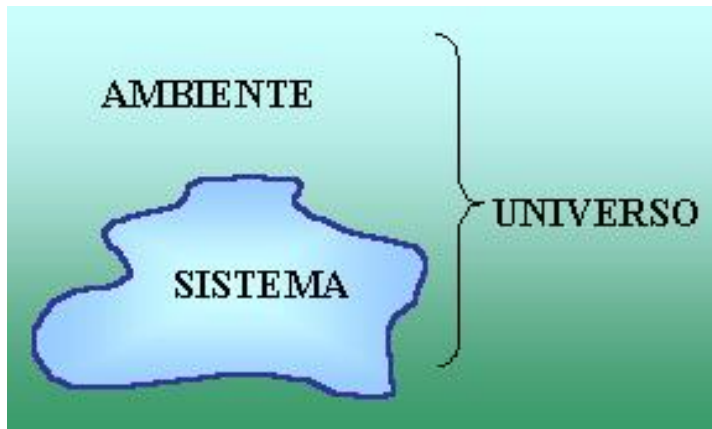
TERMODINAMICA

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**;

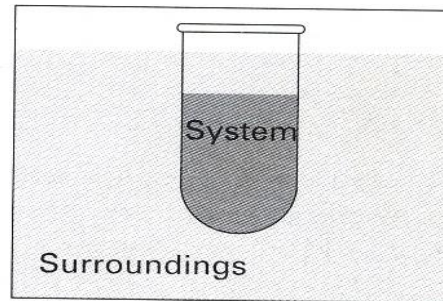


- tutto quanto è situato oltre i confini del sistema, ma può influenzarne il comportamento, è detto **ambiente** circostante (resto dell'universo)

Sistema : porzione di spazio/materia che si vuole studiare;
è **caratterizzato da poche proprietà macroscopiche** (es. T, P, V, ...)

Ambiente: tutto il resto che sta fuori dal sistema ma che può influenzarlo

Confine : superficie di separazione tra sistema e ambiente



- tutte le interazioni tra sistema e ambiente avvengono attraverso il confine
- il confine del sistema può essere fisso o mobile, permeabile o impermeabile: può cioè consentire o meno il **transito** attraverso di esso di energia o materia



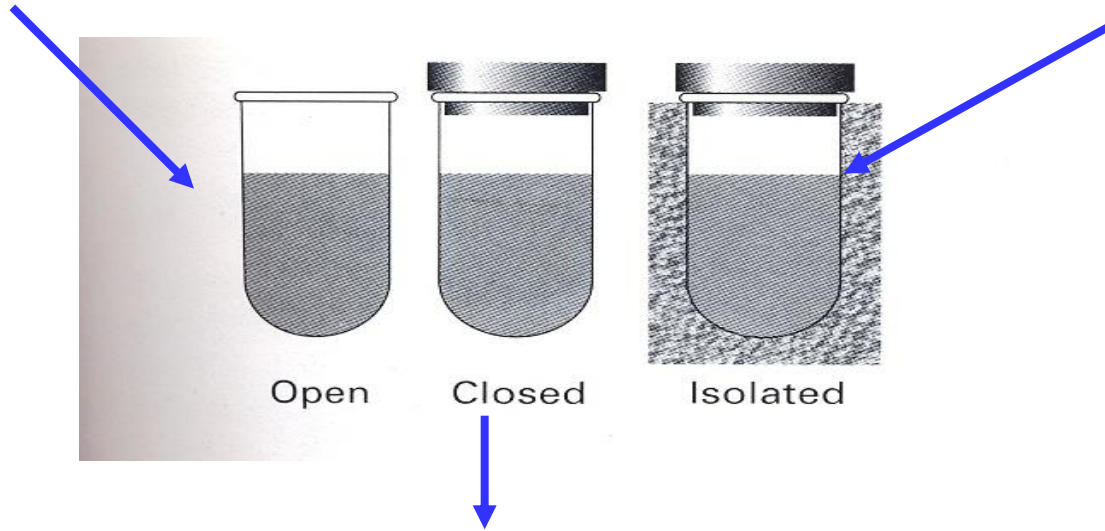
Tipi di sistemi

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 e sono **indipendenti dalla dimensionalità** del sistema (P, T, d....)
- **proprietà estensive** : il loro valore è additivo e **proporzionale alle dimensioni** del sistema (V, massa (n.di moli), energia...)

Le proprietà TD sono delle funzioni univoche dello stato termodinamico del sistema, ovvero **sono assolutamente indipendenti dai processi che il sistema ha subito per raggiungere quello stato** (funzioni di stato).

L'**equazione di stato** è una relazione matematica che collega alcune delle proprietà di un sistema.

Es. equazione di stato dei gas ideali **$PV = nRT$**

Le equazioni di stato non derivano dalle leggi della TD

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

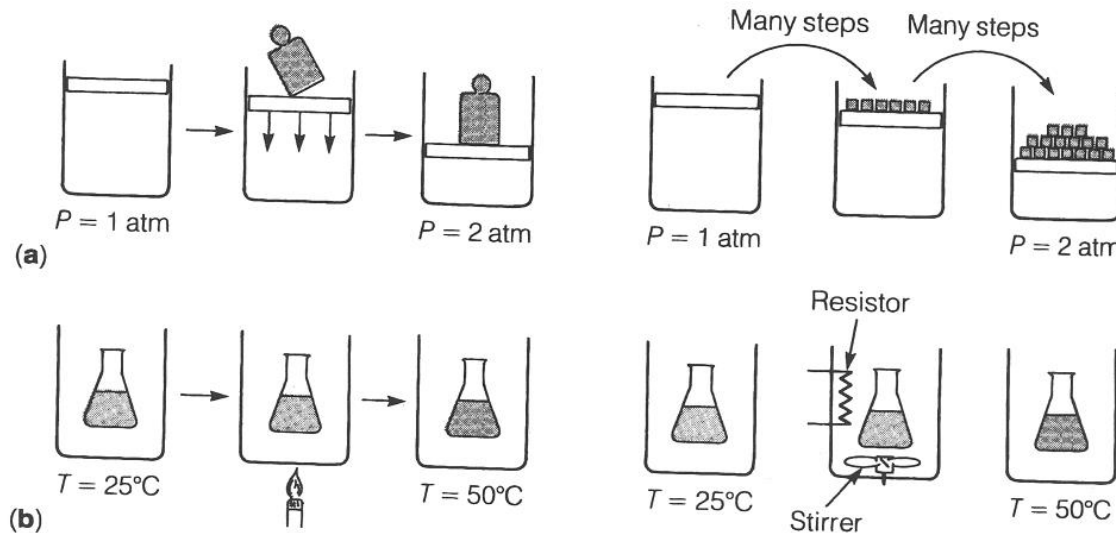
Se avviene una qualche interazione tra sistema ed ambiente l'equilibrio viene perturbato e lo stato del sistema viene modificato (variazione delle proprietà): è avvenuta una **trasformazione (processo) termodinamica**.

➤ **trasformazione (o processo)** : 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

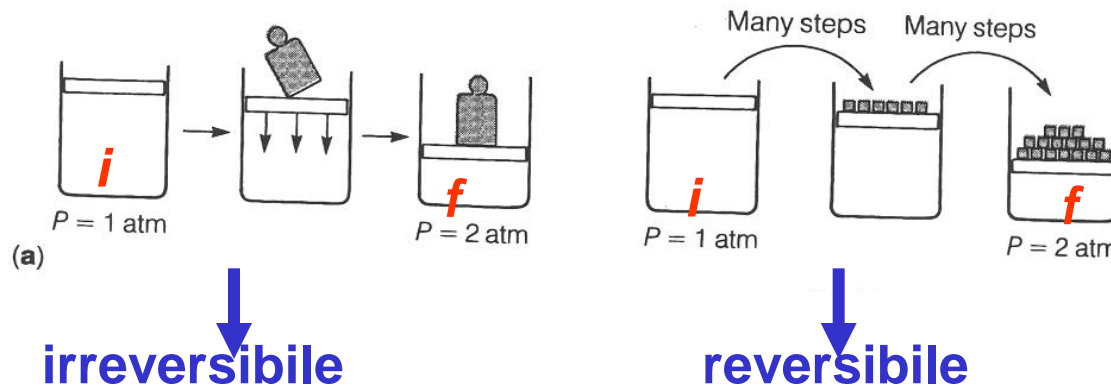
- **processo reversibile**: processo da uno stato i ad uno f che avviene mediante la successione di piccolissime perturbazioni ognuna delle quali porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio molto vicino al precedente.

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

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

Come si puo' allora procedere?

Osseviamo che i due processi irrev. e rev.



hanno in comune

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

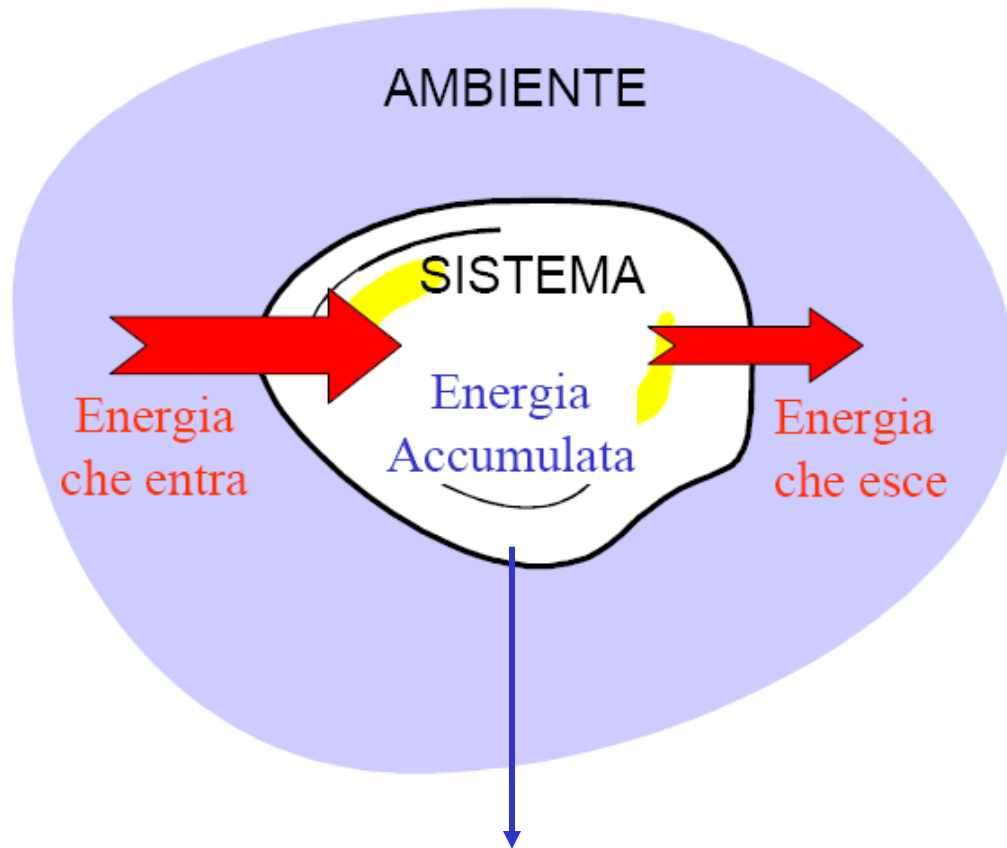
$$i(V_i, P_i, T_i)$$

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

La teoria usa quelle proprietà del sistema che non dipendono dal percorso seguito dal processo ma solo dagli stati *i* ed *f* : *queste sono le proprietà (o funzioni) di stato*

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

➤ Energia interna (U) di un sistema TD



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

Ricordiamo che in termodinamica una funzione di stato Z è una proprietà (grandezza) fisica che dipende solamente dallo stato in cui il sistema si trova (all'equilibrio TD).

Questo comporta che nel passaggio da uno stato iniziale i ad uno stato finale f , la **variazione subita dalla grandezza Z** è data dalla differenza tra il valore della grandezza nello stato finale meno il valore nello stato iniziale

$$\Delta Z = Z_f - Z_i$$

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 ΔU** 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) $\rightarrow 1\text{J} = 1\text{ N} \cdot \text{m}$

➤ 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)

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

w è uno scalare

dimensioni in SI : **J** (= N · m)

Per i nostri scopi conviene scrivere il lavoro in forma infinitesima: se l'applicazione della forza produce uno spostamento inf-mo ds allora

$$dw = f ds$$

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;
 $w > 0$)

- se il lavoro è **fatto dal sistema sull'ambiente**, il sistema diminuisce la sua energia interna (lavoro con segno negativo)
 $w < 0$

Conviene scrivere $dw = - f ds$

Consideriamo il lavoro associato a variazioni di volume, che accompagna due particolari tipi di processi :

- **espansione** ← **Lavoro PV**
- **compressione**

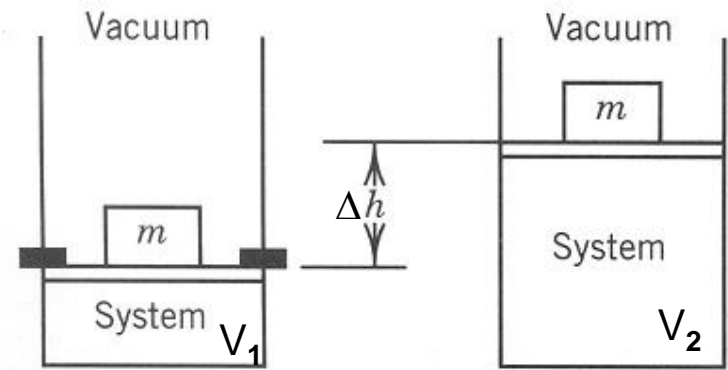
Lavoro di Espansione di un Gas

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} che agisce sul sistema e':

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



$$dw = -f \cdot ds$$

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

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

durante l'espansione il **volume aumenta**; P_{ext} è **costante**

il processo termina quando : $P_{int} = P_{ext}$. **Il lavoro è :**

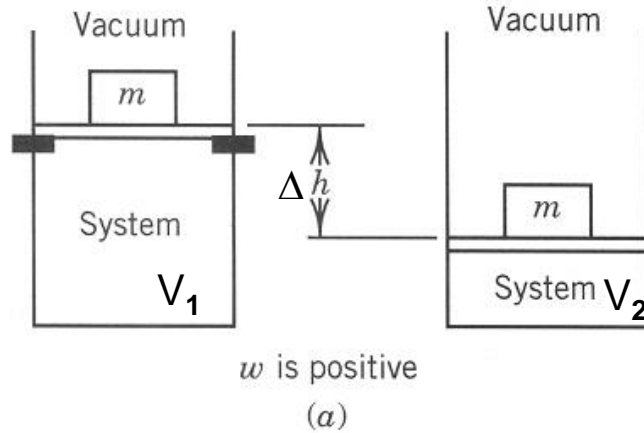
$$dw = -P_{ext} dV$$

poichè **$dV > 0, dw < 0$**



lavoro negativo: il lavoro e' fatto dal sistema

Lavoro di compressione di un Gas



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

durante la compressione il **volume diminuisce**; P_{ext} è **costante**

il processo termina quando : $P_{ext} = P_{int}$

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

↓
 $dV < 0, dw > 0$

↓
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**

Il lavoro finito si ottiene integrando l'espressione

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

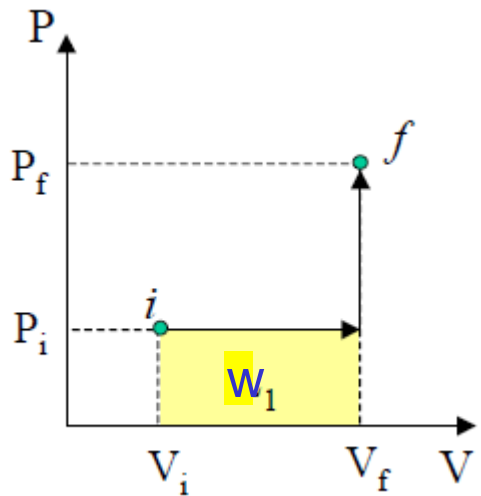
$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

NB. Per poter calcolare w , P deve avere un valore definito in ogni istante

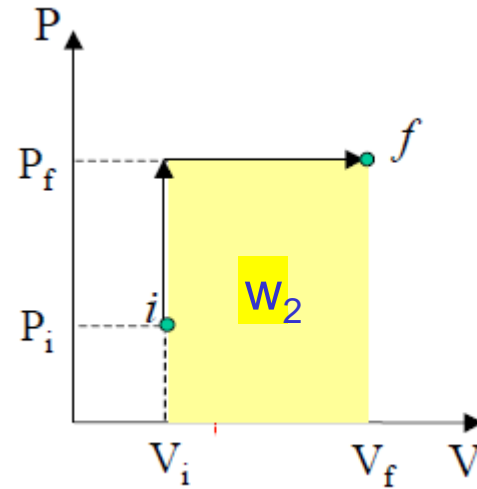
Il lavoro dipende dal percorso del processo

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

W rappresenta un'area nel piano PV (in modulo)



$$W_1 = - P_i (V_f - V_i)$$



$$W_2 = - P_f (V_f - V_i)$$

$$W_2 > W_1$$

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 irreversibile

il lavoro da V_1 a V_2 dipende da P_{ext} (condizioni sperimentali)

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

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

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

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

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

Viceversa nella compressione

➤ Calcolo del lavoro in un processo reversibile

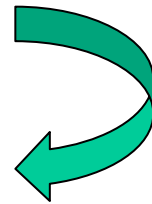
Sistema: gas confinato da un pistone

Sia $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$ del gas

→ Il sistema si trova in uno stato di equilibrio meccanico con l'ambiente

Se P_{ext} si riduce di un inf.mo il gas si espande di un inf.mo

Se P_{ext} aumenta di un inf.mo il gas si contrae di un inf.mo



la variazione è reversibile

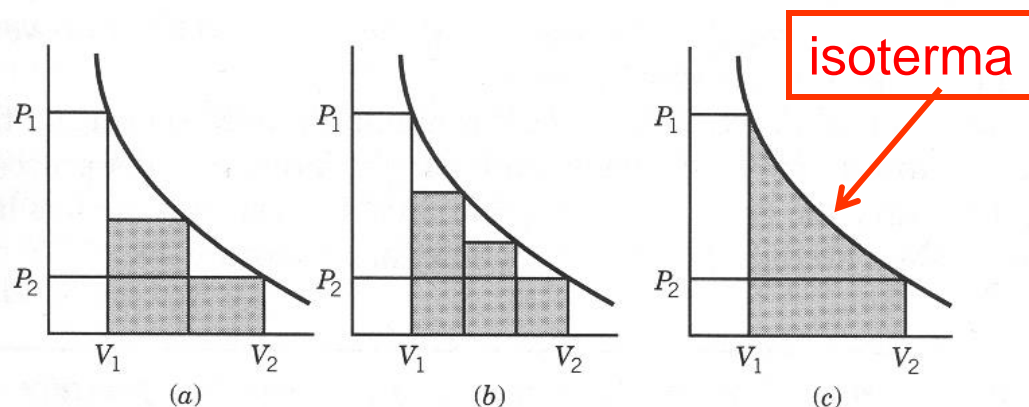
per ogni step $\longrightarrow P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + dP$

$$\Rightarrow dw_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} dV = -(P_{\text{int}} - dP) dV = -P_{\text{int}} dV$$

$$dPdV \approx 0$$

➤ espansione reversibile isoterma

T è mantenuta costante



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

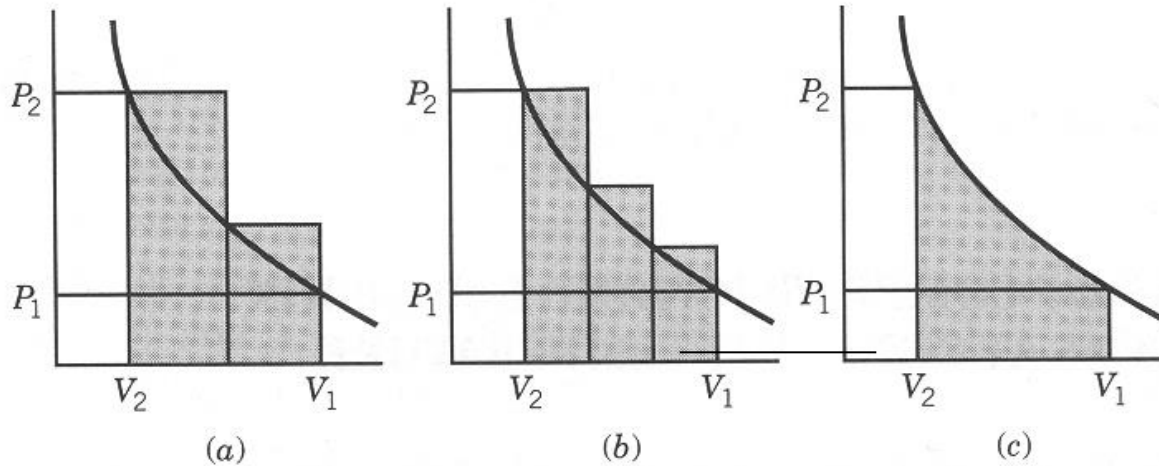
$$\Rightarrow w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{int}} - dP) dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV$$

se il gas è ideale

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

$V_2 > V_1$: $w > 0$, il sistema fa lavoro e Il lavoro di espansione reversibile è il **lavoro massimo** che il sistema può fare

➤ compressione reversibile isoterma



per un gas ideale

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

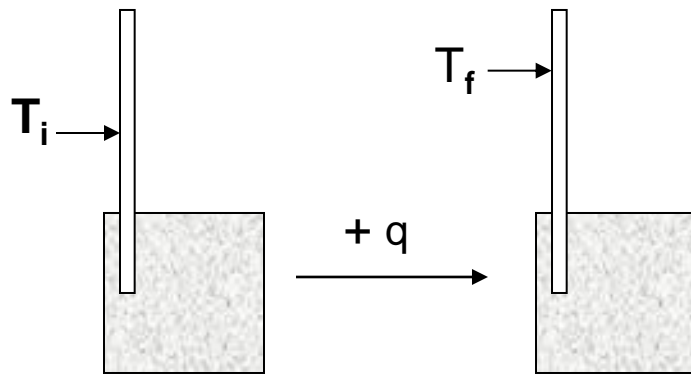
$V_2 < V_1$ e $w > 0$: l'ambiente fa lavoro sul sistema.

Il lavoro di compressione reversibile è il *lavoro minimo* fatto dal sistema per comprimere il gas

➤ Calore

La piu' semplice definizione di calore è in termini di **capacità di cambiare la Temperatura di un corpo.**

Si consideri un sistema che assorbe calore dall'ambiente: come conseguenza la temperatura del sistema aumenta



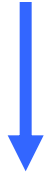
$$T_f > T_i$$
$$\Delta T = T_f - T_i$$

La T puo' essere accuratamente misurata

Sperimentalmente si osserva che l'aumento di T dipende:

- dalla natura della sostanza
- dalla quantità di sostanza
- dal processo di riscaldamento

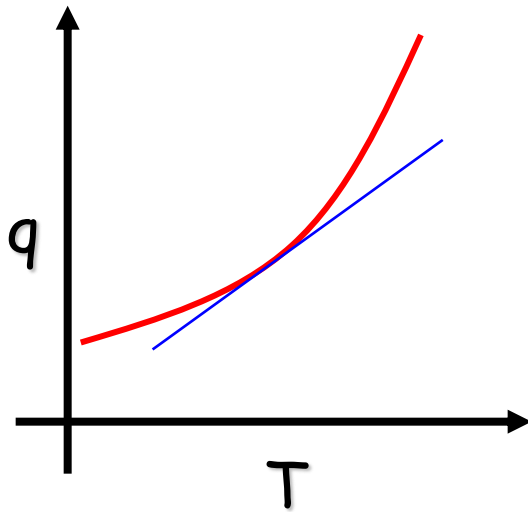
Esiste una **grandezza** che **correla** la **variazione di T** alla **quantità di calore scambiato**



capacità termica del sistema , C

$$dq = CdT$$

relazione non lineare tra q e T



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

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**

Il calore trasferito dipende dal percorso seguito dal processo per portare il sistema dallo stato i allo stato f



il calore non è una funzione di stato

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***
processo endotermico

➤ $q < 0$ quando il sistema ***cede calore all'ambiente***
processo esotermico

In quanto energia, nel SI il calore si misura in Joule.

- 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 H₂O da 14.5 °C a 15.5 °C a P atmosferica

Il fattore di conversione tra caloria termochimica e J è :

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

- **Calore specifico (capacità termica specifica) : capacità termica del campione/ massa**

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

- 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 od 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 a V costante (isocoro)

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 ΔU di un sistema basta determinare il calore scambiato in un processo a volume costante.

La relazione finita

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

è valida solo se l'intervallo di T non è troppo grande.

Un campione con una capacità termica grande implica che una data quantità di calore produrrà un aumento di Temperatura relativamente piccolo nel campione.

Se il sistema è libero di cambiare volume durante un processo, la variazione della sua energia interna non è più uguale al calore scambiato.

In questo caso il calore scambiato (a P costante) è uguale alla variazione di un'altra proprietà di stato

➤ **calore scambiato in un processo a P costante (isobaro)**

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

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 , ΔH , 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 ΔH

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

Capacità termica

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

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

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

Le capacità termiche C_V e C_P sono grandezze estensive; possiamo definire delle corrispondenti grandezze intensive, le *capacità termiche molari*

$C_{V;m} = C_V/n$ e $C_{P;m} = C_P/n$, dividendole per il numero di moli di sostanza che compongono il sistema.

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

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 ($V=0$)
- La teoria cinetica dei gas dimostra che U e T di un gas ideale monoatomico 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

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

Gas: $C_P > C_V$

dalla teoria cinetica dei gas si può dimostrare che per un **gas ideale monoatomico**

- $C_V = 3/2 nR$
- $C_P = C_V + nR$

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

La relazione $C_P = C_V + nR$ in realtà vale per **tutti i gas ideali** e $C_P > C_V$

Solidi e liquidi: $C_V \approx C_P$

Substance	Fase	C_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	C_v J mol ⁻¹ K ⁻¹
Aria	gas	29.19	20.85
CO ₂	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)	75.327	74.53
Ghiaccio	solido (-10 °C)	38.09	
Zinco	solido	25.2	

Relazione tra ΔU e ΔH

$$H = U + PV$$

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

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

- ΔV 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 $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$

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

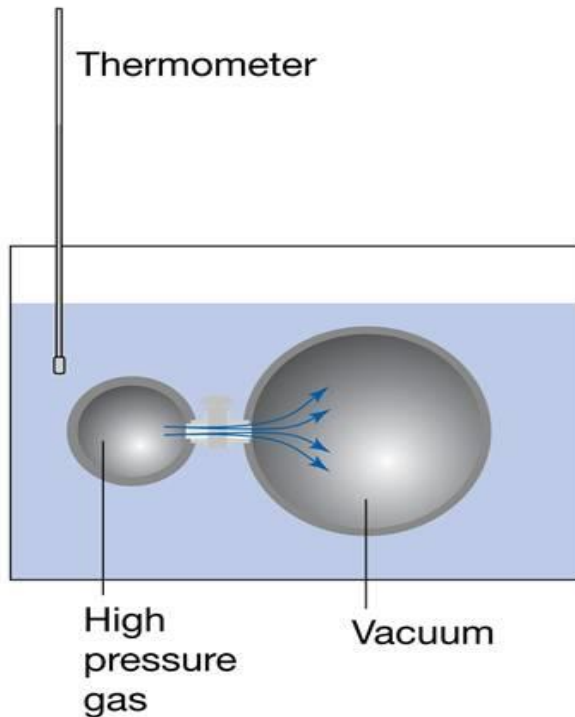


$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(g) RT$$

↓
-3

Applicazioni I principio

- espansione di un gas ideale nel vuoto (exp. di Joule)



- 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

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

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

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

Ad es. 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