

Termodinamica

La termodinamica è lo studio delle trasformazioni dell'energia. Energia che viene trasferita e trasformata (es zucchero viene convertito in energia metabolica)

La **termodinamica classica** si applica ai **sistemi macroscopici** nasce dall'esigenza di comprendere come ottenere il massimo del lavoro dalle macchine termiche.

Descrive i sistemi macroscopici, per i quali la descrizione a livello molecolare non era al tempo nota o comunque considerata troppo complessa. Le conclusioni della termodinamica classica sono comunque valide.

Uno sguardo che recupera il concetto di atomi è quello della **termodinamica statistica** che applica i principi della termodinamica a sistemi composti da un elevato numero di atomi.

La **termodinamica quantistica** cerca di combinare la termodinamica con la meccanica quantistica.

Noi descriveremo la **termodinamica dei sistemi all'equilibrio** (diversa dalla termodinamica di non-equilibrio).

Un sistema termodinamico può scambiare energia con l'esterno mediante scambio di **calore** e/o **lavoro**.

Un tempo si credeva che il calore fosse un fluido, il calorico (Carnot) e che il lavoro discendesse dal flusso di calore. Joule: la temperatura di un corpo può essere modificata scaldando o facendo un lavoro su di esso. Calore e lavoro sono quindi forme di energia interconvertibili

L'unità di misura dell'energia è il J (Joule). $1\text{J} = 1\text{ Kg m}^2\text{s}^{-2}$.

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

I sistemi termodinamici

Sistema: regione dove osservo le trasformazioni (es. Becker), regione che considero per valutare le trasformazioni e le conversioni di energia.

Ambiente: ciò che non è sistema. E' la porzione di spazio che scambia energia con il sistema.

Sistema + Ambiente = Universo

SISTEMA APERTO: può scambiare con ambiente materia ed energia

SISTEMA CHIUSO: Può scambiare con l'ambiente solo energia

SISTEMA ISOLATO: non può scambiare né materia né energia. Es caffè nel termos. Il nostro universo è un sistema isolato.

Principio 0 della termodinamica. Se due sistemi chiusi sono in contatto termico tra loro, raggiungono l'equilibrio termico e raggiungono la stessa temperatura indipendentemente dalla loro composizione. Se T_A è la temperatura del corpo A e T_B la temperatura del corpo B con $T_B > T_A$, l'equilibrio termico sarà raggiunto con una T_C dove $T_A < T_C < T_B$. Nel raggiungere la temperatura di equilibrio c'è un flusso di energia che chiamo **calore**. Il scambio di calore lo posso misurare con un termometro (ma non diamo la definizione di temperatura). Posso anche dire che se A è in equilibrio termodinamico con B e B è in equilibrio termodinamico con C, allora A è in equilibrio termodinamico con C.

I principio (legge) della termodinamica

Ci sono molti modi per enunciarlo.

E' un principio di conservazione, come il principio di conservazione di energia nella meccanica classica.

Riguarda l'energia interna, U . Dice che ogni corpo ha una U solo perché è un corpo, ha un contenuto di energia che può trasferire e scambiare. Ogni sistema/corpo possiede atomi, molecole ecc che possono interagire, reagire ecc.; la somma di tutte queste energie è l'energia interna del sistema/corpo.

Altro modo: l'energia interna di un sistema isolato è una costante. In un sistema isolato l'energia NON si può creare ne distruggere. L'energia interna dell'Universo rimane sempre costante.

Possiamo collegare l'energia interna ad un aspetto molecolare del sistema? Consideriamo un gas ideale monoatomico (teoria cinetica del gas) ad una certa temperatura T . L'energia totale (cinetica) del gas, per atomo, è

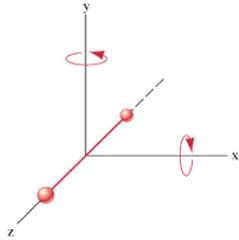
$$E_k = \frac{3}{2} k_B T$$

Per un gas ideale, l'energia interna coincide con l'energia cinetica e dipende solo dalla T .

Il gas è monoatomico, quindi può solo traslare nelle tre direzioni. Ha tre gradi di libertà rotazionale nelle direzioni x , y e z . Usando il principio dell'equipartizione dell'energia, assegno a ciascuna libertà traslazionale un contributo uguale, cioè di $1/2 k_B T$.

Se il gas ha libertà rotazionali, assegno un contributo $1/2 k_B T$ per ciascuna di esse.

Per un gas lineare biatomico (O_2), ho due gradi di libertà rotazionale (oltre ai tre traslazionali).



$$U = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) + 2 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = \frac{5}{2} k_B T$$

Per un gas non lineare (SO_2), ho tre gradi di libertà rotazionale (oltre ai tre traslazionali).

$$U = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) + 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3 k_B T$$

Consideriamo ora un sistema chiuso che ha una certa energia interna. Io non conosco il valore dell'energia interna, ma posso valutare facilmente come varia il suo contenuto di energia interna scambiando energia con l'ambiente. Come può scambiare energia? Tramite calore e lavoro. In un processo termodinamico che passa da uno stato 1 ad uno stato 2, la variazione di energia libera (ΔU) sarà:

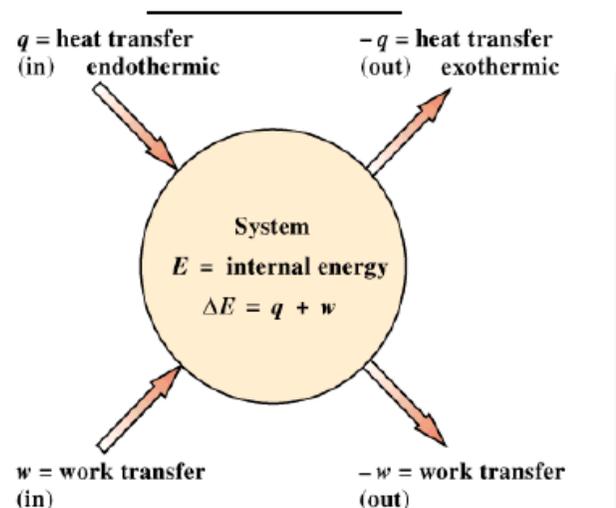
$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

I principio della termodinamica. Il + è l'operatore algebrico, q e w avranno un loro segno

Questo per un processo finito. Se passiamo ad un processo infinitesimo:

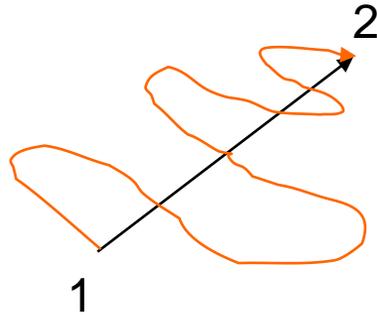
$$dU = q + w$$

Convenzione sui segni: energia che esce dal sistema è negativa, energia che entra è positiva. Se faccio lavoro sul sistema, questo è positivo, se il sistema fa lavoro allora è negativo.



U. È una **funzione di stato**. Dipende solo dalle variabili che definiscono lo stato di un sistema (p , V , T , composizione). La sua variazione dipende dallo stato iniziale e dallo stato finale, ma non dal percorso fatto.

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$



Dal punto di vista dell'energia interna i due percorsi sono equivalenti

Ne consegue che, in una trasformazione ciclica,

$$\Delta U = \int_1^1 dU = 0 \quad \text{Una trasformazione ciclica non comporta variazione di energia interna}$$

La U è una funzione di stato, MA calore e lavoro NON sono funzioni di stato (in generale), dipendono dal percorso.

Tipologia di processi

Processo reversibile: la direzione del processo può essere invertita per variazioni infinitesimali delle variabili di stato. E' un processo che in ogni istante è all'equilibrio ($T_{\text{ sistema }} = T_{\text{ ambiente }}; p_{\text{ sistema }} = p_{\text{ ambiente }}$). E' un processo che avviene per cambiamenti infinitesimi.

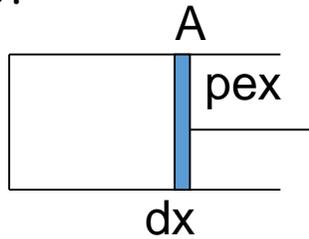
Processo irreversibile: processo che avviene per variazioni finite. Una variazione infinitesima di una variabile di stato non cambia la direzione del processo.

Tutti i processi spontanei sono irreversibili.

Il processo reversibile è una idealizzazione (ci permette di non considerare il concetto di tempo in termodinamica)

Lavoro, w

Il lavoro del mio sistema può essere di due tipi: meccanico (espansione/compressione) e non meccanico (elettrico, metabolico, sintesi proteica...). Focalizziamoci sul lavoro meccanico e consideriamo l'espansione di un gas ideale in un cilindro. La superficie del pistone è A . Sul pistone insiste una pressione esterna p_{ext} . L'espansione fa spostare il pistone di dx . Che lavoro viene compiuto?



$$w = F \cdot x$$

$$w = -p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$w = \int_1^2 F \cdot dx = \int_1^2 p_{ext} \cdot A \cdot dx = p_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = p_{ext} \cdot \Delta V$$

allora

$$w = -p_{ext} \cdot \Delta V \quad \text{Negativo perché il lavoro esce dal sistema, è un'espansione.}$$

$[w] = \text{J}$, è un'energia

Calore, q

Energia trasferita per effetto di una differenza nella temperatura. Quando riscaldo il sistema trasferisco energia dall'ambiente al sistema ($q_{\text{amb}} = -q_{\text{sist}}$).

[q] = J (ma si usano anche le cal).

Lo scambio di calore posso misurarlo con un calorimetro. Se trasferisco calore ad un sistema ne innalzo la temperatura in maniera che dipende dal tipo di sistema (composizione) e dalla sua massa.

$$q = C \cdot \Delta T \quad C = \text{capacità termica}$$

La capacità termica è una quantità estensiva, dipende dalla massa del mio sistema. Posso trasformarla in una grandezza intensiva, cioè il calore specifico (o capacità termica specifica), c_s , o nella capacità termica molare, c_n .

$$q = m \cdot c_s \cdot \Delta T$$

$$q = n \cdot c_n \cdot \Delta T$$

m = massa (g)

n = moli (mol)

$$c_s = \frac{C}{m} \left[\frac{J}{g K} \right]$$

$$c_n = \frac{C}{n} \left[\frac{J}{mol K} \right]$$

Maggiore è la capacità termica molare, maggiore è il calore (per mole) che mi serve per alzare la T. La capacità termica molare per l'H₂O (JK⁻¹mol⁻¹) è 37 (solido), 75 (liquido), 34 (vapore). L'alta capacità termica dell'acqua fa sì che i mari si raffreddino lentamente.

Vediamo qualche tipo di trasformazione

Trasformazione adiabatica

Le pareti del sistema non lasciano scambiare q , non ci sono flussi di energia sotto forma di calore ($q = 0$)

Se ho una trasformazione adiabatica,

$\Delta U = w + q = w$ il lavoro diventa una funzione di stato

Se ho una trasformazione a V costante (isocora)

$\Delta U = w + q = q$ il calore diventa una funzione di stato

Se ho un'espansione nel vuoto, p_{ext} è 0, allora il lavoro è 0 e $\Delta U = w + q = q$

Espansione isoterma reversibile di un gas ideale

Considero un gas ideale in un sistema chiuso

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{int} \cdot dV$$

Questo perché la trasformazione è reversibile (equilibrio tra sistema e ambiente)

Utilizzo l'equazione di stato dei gas ideali

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{int} \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln(V)$$

$$w = -nRT [\ln(V_2) - \ln(V_1)] = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

ENTALPIA

Mi interessano le variazioni di calore, come viene scambiato il calore. So che a V costante $\Delta U = q$. Ma per le variazioni a p costante? (sono le più comuni, ad esempio per noi umani). Introduco una nuova grandezza, l'**entalpia** che definisco così:

$$H = U + pV$$

Non posso conoscere l'entalpia come valore assoluto, ma posso misurare le sue variazioni. Come posso scrivere la variazione di H in una trasformazione in cui ho solo lavoro espansivo?

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = q + w + \Delta pV + V\Delta p = q - p\Delta V + \Delta pV + V\Delta p = q + V\Delta p$$

In una trasformazione che avvenga a p costante (isobara)

$$\Delta H = q \quad \text{Che si scrive anche come } \Delta H = q_p$$

L'entalpia è una **funzione di stato** e misura l'energia del sistema disponibile sotto forma di calore.

Se ho

$\Delta H < 0$, q esce dal sistema, processo **ESOTERMICO**

$\Delta H > 0$, q entra nel sistema, processo **ENDOTERMICO**

Entalpia nei cambiamenti di stato

Transizioni di stato: ho variazione di energia che accompagna separazione di molecole (esempio vaporizzazione) o riarrangiamento (tra 2 stati solidi).

Se ho una transizione che porta ad una **maggiore distanza media tra le molecole** ho un **processo endotermico** (serve energia per vincere le interazioni molecolari)

Se ho transizione dove le **molecole sono più vicine** e quindi hanno più contatti ho **processi esotermici**.

Studiamo il processo di vaporizzazione



La variazione di entalpia (funzione di stato) sarà:

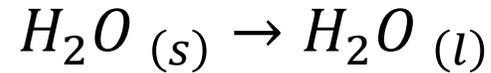
$$\Delta H_{vap} = H_f - H_i = H_{H_2O(v)} - H_{H_2O(l)}$$

Il ΔH_{vap} è chiamato entalpia di vaporizzazione o calore latente di vaporizzazione. ΔH_{vap} è una grandezza estensiva, dipende dalla quantità di materiale. Posso trasformarla in una grandezza intensiva, $\Delta H_{vap,m}$, cioè l'entalpia di vaporizzazione molare, dividendo ΔH_{vap} per il numero di moli.

$$\Delta H_{vap,m} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{n}$$

Per l'acqua a 100 °C, $\Delta H_{vap,m}$ vale +44 kJ/mol. Devo fornire energia per rompere dei legami idrogeno.

Vediamo il processo di fusione

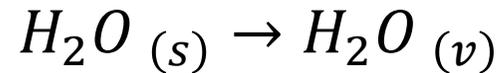


La variazione di entalpia (funzione di stato) sarà:

$$\Delta H_{fus} = H_{H_2O(l)} - H_{H_2O(s)}$$

$\Delta H_{fus,m}$ per l'acqua a 0 °C vale + 6 kJ/mol. Sempre positivo (calore entra nel sistema) ma inferiore a $\Delta H_{vap,m}$. Per passare da solido (ordine a lungo raggio) a liquido (ordine a corto raggio) serve rompere meno legami idrogeno.

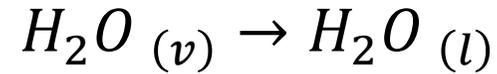
Vediamo il processo di sublimazione



$$\begin{aligned} \Delta H_{subl} &= H_{H_2O(v)} - H_{H_2O(s)} = H_{H_2O(v)} - H_{H_2O(s)} + H_{H_2O(l)} - H_{H_2O(l)} \\ &= (H_{H_2O(v)} - H_{H_2O(l)}) + (H_{H_2O(l)} - H_{H_2O(s)}) = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{subl,m} = \Delta H_{fus,m} + \Delta H_{vap,m} = 50 \text{ kJ/mol}$$

Vediamo il processo di condensazione



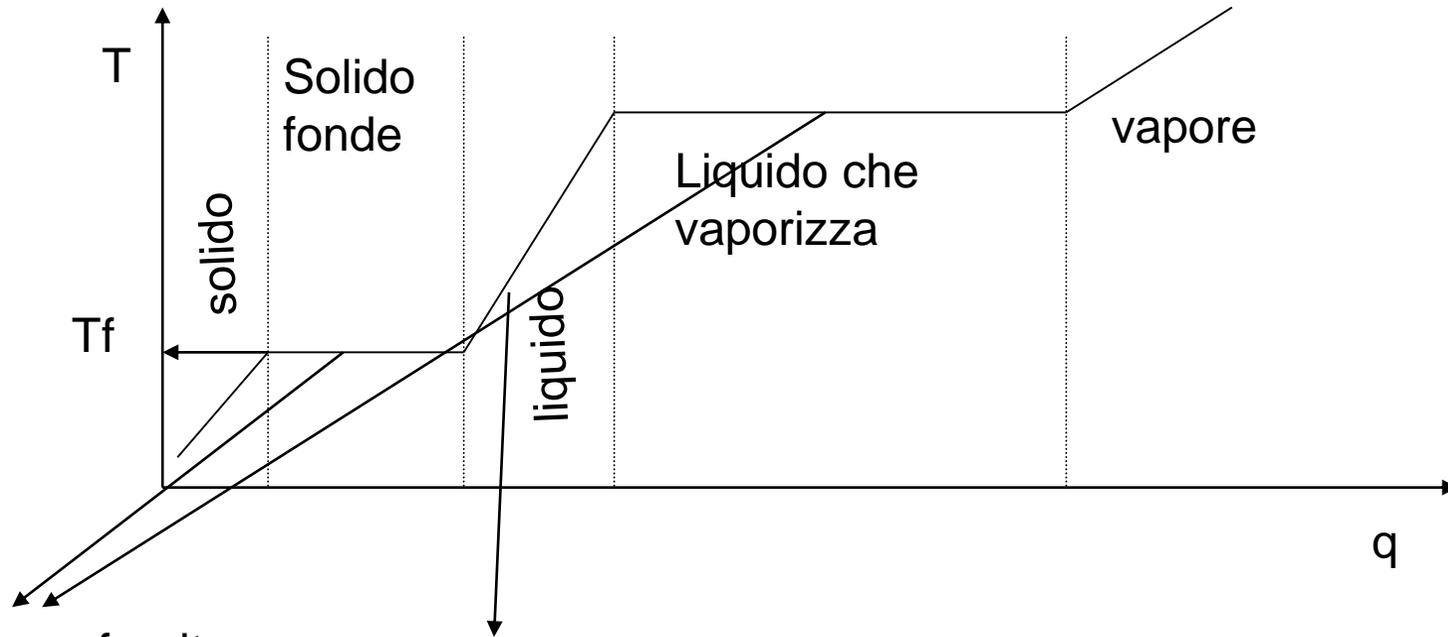
$$\Delta H_{cond} = H_{H_2O(l)} - H_{H_2O(v)} = -(H_{H_2O(v)} - H_{H_2O(l)}) = -\Delta H_{vap}$$

La variazione entalpica di un processo è uguale a quella del processo inverso cambiata di segno.

$$\Delta H_{processo} = -\Delta H_{processo \text{ inverso}}$$

Curve di riscaldamento

Dipendono dal ΔH (di vaporizzazione, di fusione ecc...)



T costante, q fornito serve a rompere i legami H (per l'acqua)

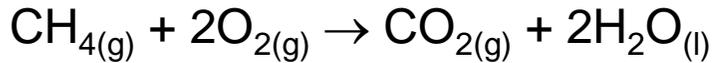
Pendenza maggiore quando la capacità termica è minore

Entalpia delle trasformazioni chimiche

Anche le trasformazioni chimiche e biochimiche avvengono con variazioni di entalpia.

Entalpia di reazione:

Se brucio il metano



In un calorimetro misuro $\Delta H = -890 \text{ kJ}$. Questa si chiama equazione termochimica perché tiene conto della variazione di entalpia

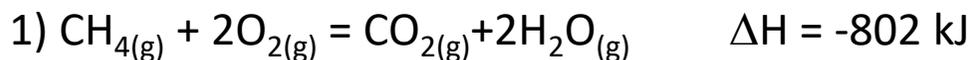
Vuol dire che bruciando 1 mole di CH_4 ottengo -890 kJ come calore, ma se brucio 2 moli di CH_4 ottengo $-890 \cdot 2 \text{ kJ}$.

Il processo inverso sarà

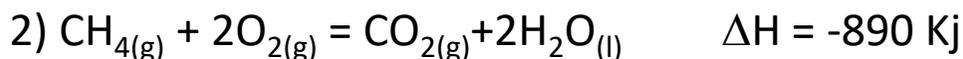


Entalpia standard di reazione

Se considero la reazione



Ma



In 1) una parte dei kJ sono stati utilizzati per la vaporizzazione dell'acqua. Mi conviene definire uno **stato standard**: la forma stabile di una sostanza pura alla p di 1 bar (T non è sempre specificata ma normalmente ci si riferisce a 298.15K). Definisco quindi l'**entalpia standard di reazione**, ΔH_r° (estensiva) che, dividendo per il numero di moli diventa l'entalpia molare standard di reazione, $\Delta H_{r,m}^\circ$ (intensiva).

L'entalpia standard di reazione è riferita alla reazione in cui sia i reagenti che i prodotti si trovano nei rispettivi stati standard (forma pura più stabile ad 1 bar).

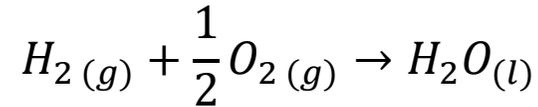
In questo modo posso definire tutte le entalpie standard (reazione, combustione, entalpia di legame) come la variazione di entalpia associata alla reazione in cui reagenti e prodotti sono nei rispettivi stati standard.

Entalpia molare standard di soluzione: calore assorbito o ceduto da 1 mole di soluto che si scioglie in 1 L di soluzione in condizioni standard.

Devo definire una entalpia standard per i reagenti e i prodotti di una reazione.

Entalpia standard di formazione, $\Delta H_{f,m}^\circ$: è la variazione di entalpia relativa all'ottenimento di 1 mole di un composto nello stato standard a partire dagli elementi costituenti puri nella loro forma più stabile.

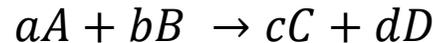
Si assume che l'entalpia molare di formazione degli elementi puri è 0.



$$\Delta H_{f,m}^\circ(H_2O) = H_{f,m}^\circ(H_2O(l)) - H_{f,m}^\circ(H_2(g)) - H_{f,m}^\circ(O_2(g)) = H_{f,m}^\circ(H_2O(l)) - 0 - 0$$

Entalpia di reazione

Consideriamo la reazione



L'entalpia molare standard di reazione sarà:

$$\Delta H_{r,m}^\circ = c\Delta H_{f,m}^\circ(C) + d\Delta H_{f,m}^\circ(D) - a\Delta H_{f,m}^\circ(A) - b\Delta H_{f,m}^\circ(B)$$

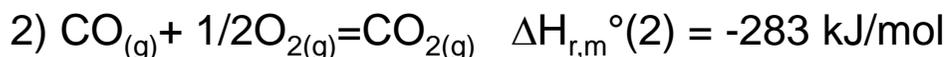
Legge di Hess

L'entalpia complessiva di un processo (fisico o reazione) è data dalla somma delle entalpie relative ai passaggi in cui si può considerare suddiviso il processo. Devo però bilanciare ciascun passaggio e controllare che le singole reazioni combinate diano l'equazione intera.

Per esempio, se ho



Posso scomporla in due sottoreazioni



La combinazione di queste due reazioni mi dà esattamente la prima reazione.

Quindi

$$\Delta H_{r,m}^{\circ} = \Delta H_{r,m}^{\circ}(1) + \Delta H_{r,m}^{\circ}(2)$$