

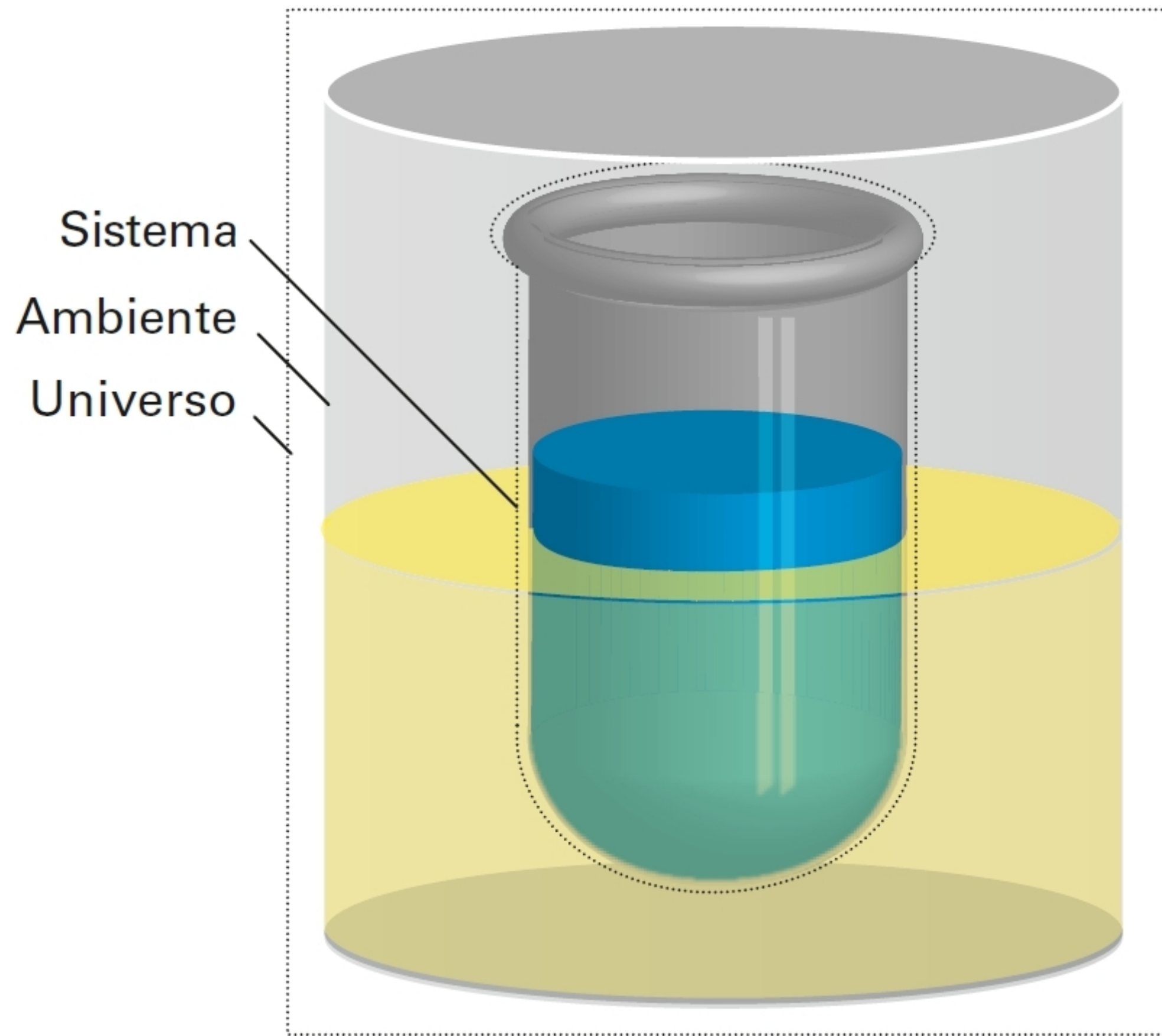
# **Chimica fisica: primo principio della termodinamica**

Emanuele Coccia

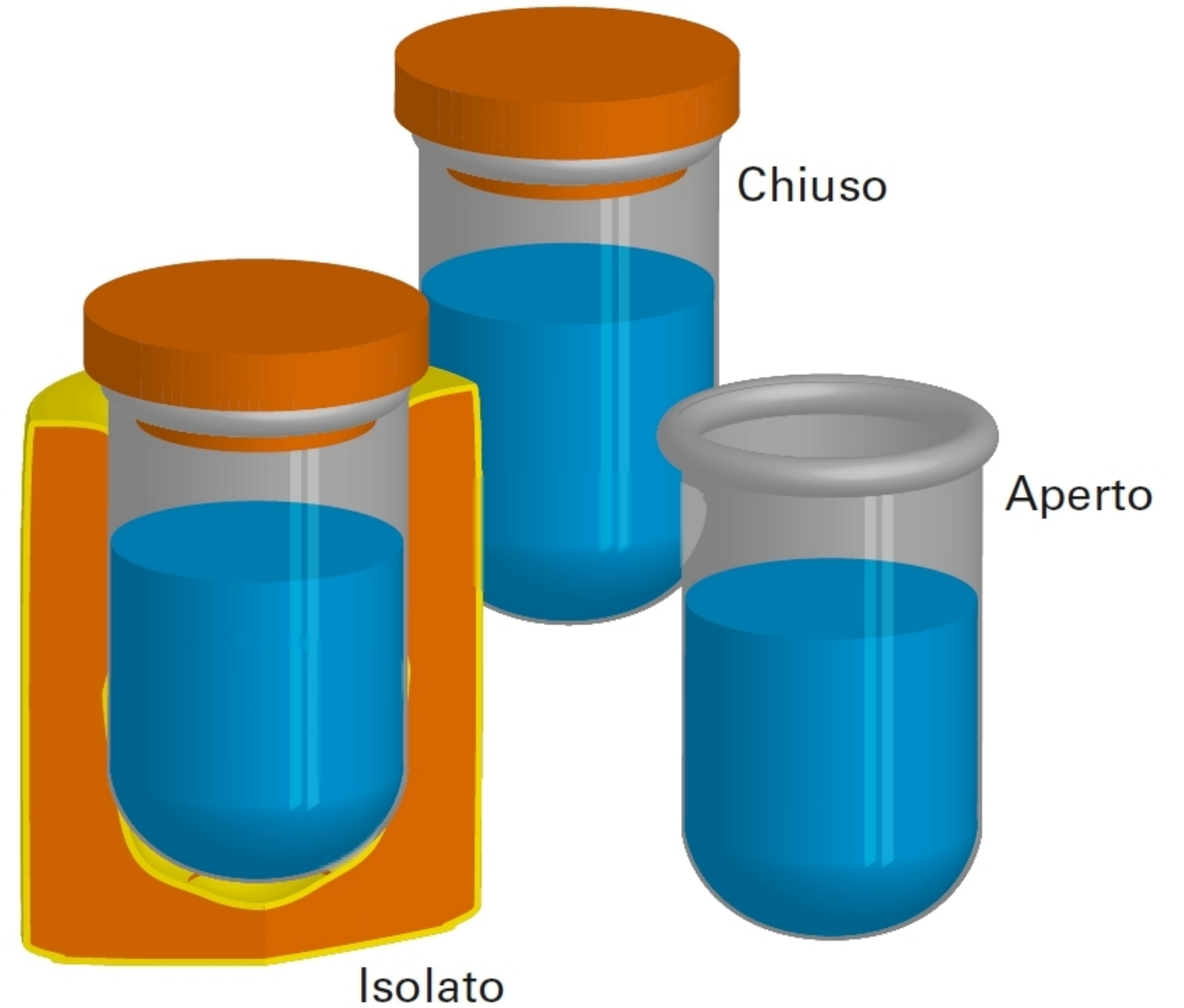
# Energia

- L'energia e' la capacita' di compiere lavoro,  $|w| = Fs$
- Il lavoro viene compiuto per ottenere "movimento" contro una forza opponente (esempio dell'energia potenziale gravitazionale, esempio del gas caldo)

## Definizioni



**Figura 1** Il campione è il sistema di interesse, il resto del mondo è l'ambiente. L'ambiente è il luogo dove vengono fatte le osservazioni circa il sistema. Spesso può essere modellizzato, come in questo caso, tramite un grande bagno d'acqua. L'"universo" in termodinamica è composto dal sistema e dall'ambiente (racchiuso dalle linee tratteggiate esterne).

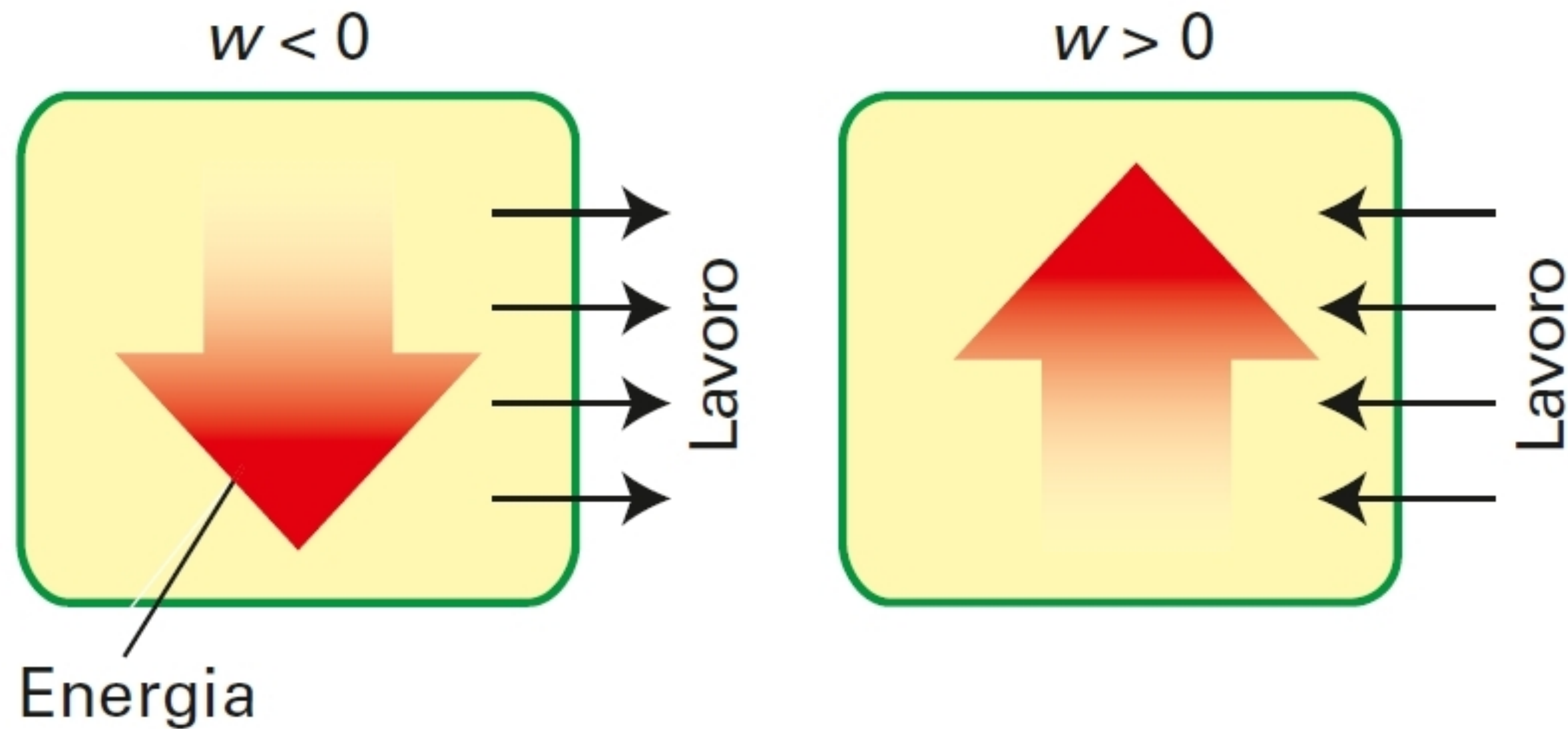


**Figura 2** Un sistema è *aperto* se può scambiare energia e materia con il suo ambiente, *chiuso* se può scambiare energia, ma non materia e *isolato* se non può scambiare né energia né materia.

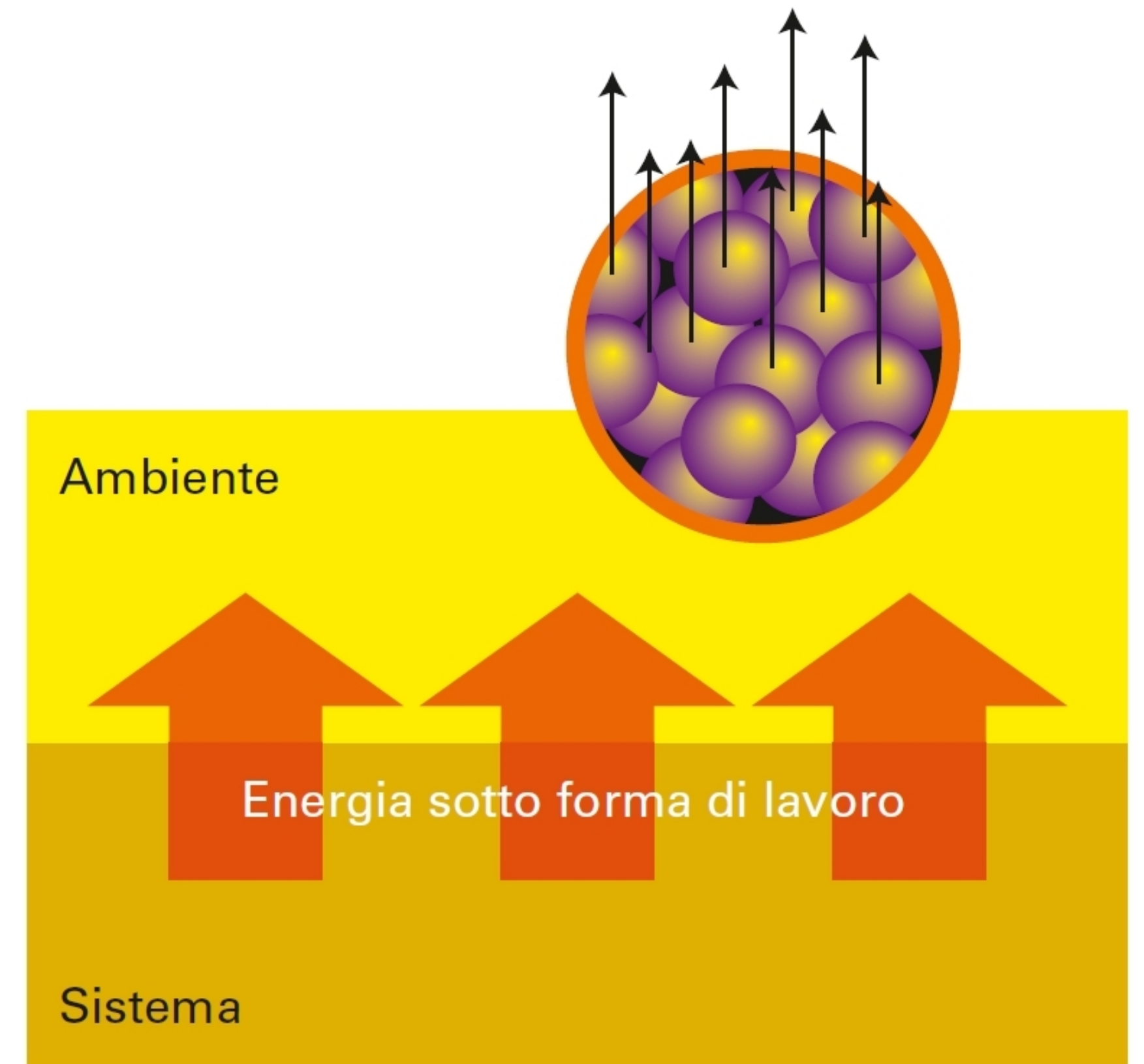


## Lavoro

Energia scambiata tra sistema ed ambiente attraverso il lavoro

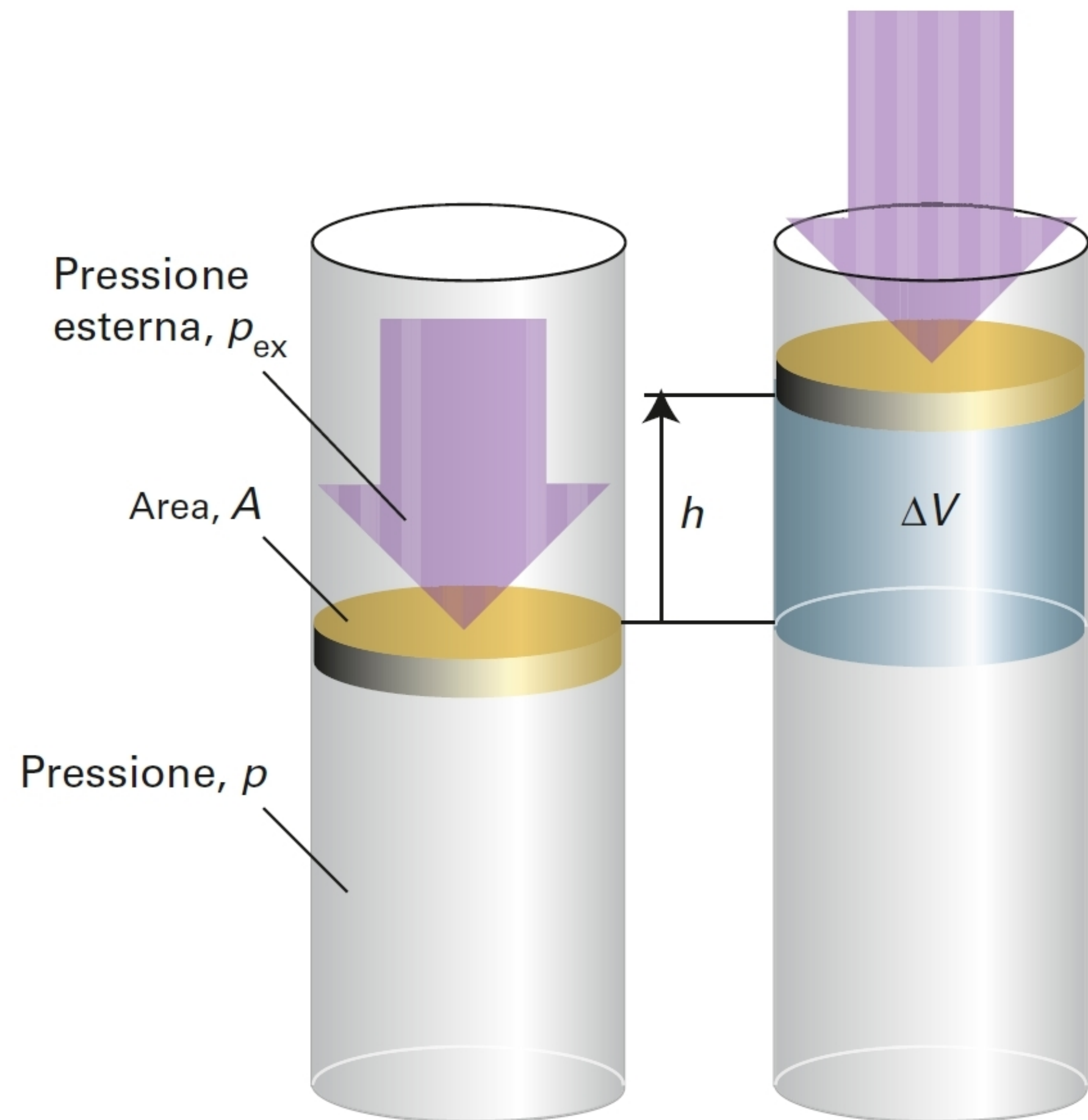


**Figura 3** La convenzione dei segni in termodinamica:  $w$  è negativo se l'energia lascia il sistema come lavoro, ma positivo se l'energia invece entra nel sistema.



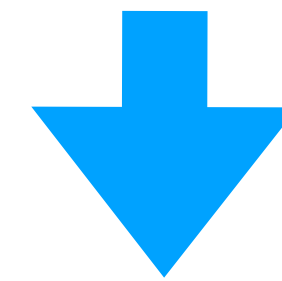
**Figura 4** Il lavoro è un trasferimento di energia che causa o sfrutta un movimento uniforme di atomi nell'ambiente. Per esempio, quando un peso viene sollevato, tutti gli atomi del peso nell'ambiente (una piccola parte è mostrata ingrandita) si muovono nella stessa direzione.

Lavoro di espansione  $w = -P_{ex}\Delta V$



minimo lavoro di espansione: la pressione esterna  $P_{ex}$  e' nulla

massimo lavoro di espansione: la pressione esterna  $P_{ex}$   
e' infinitesimamente  
inferiore a quella del gas nel cilindro



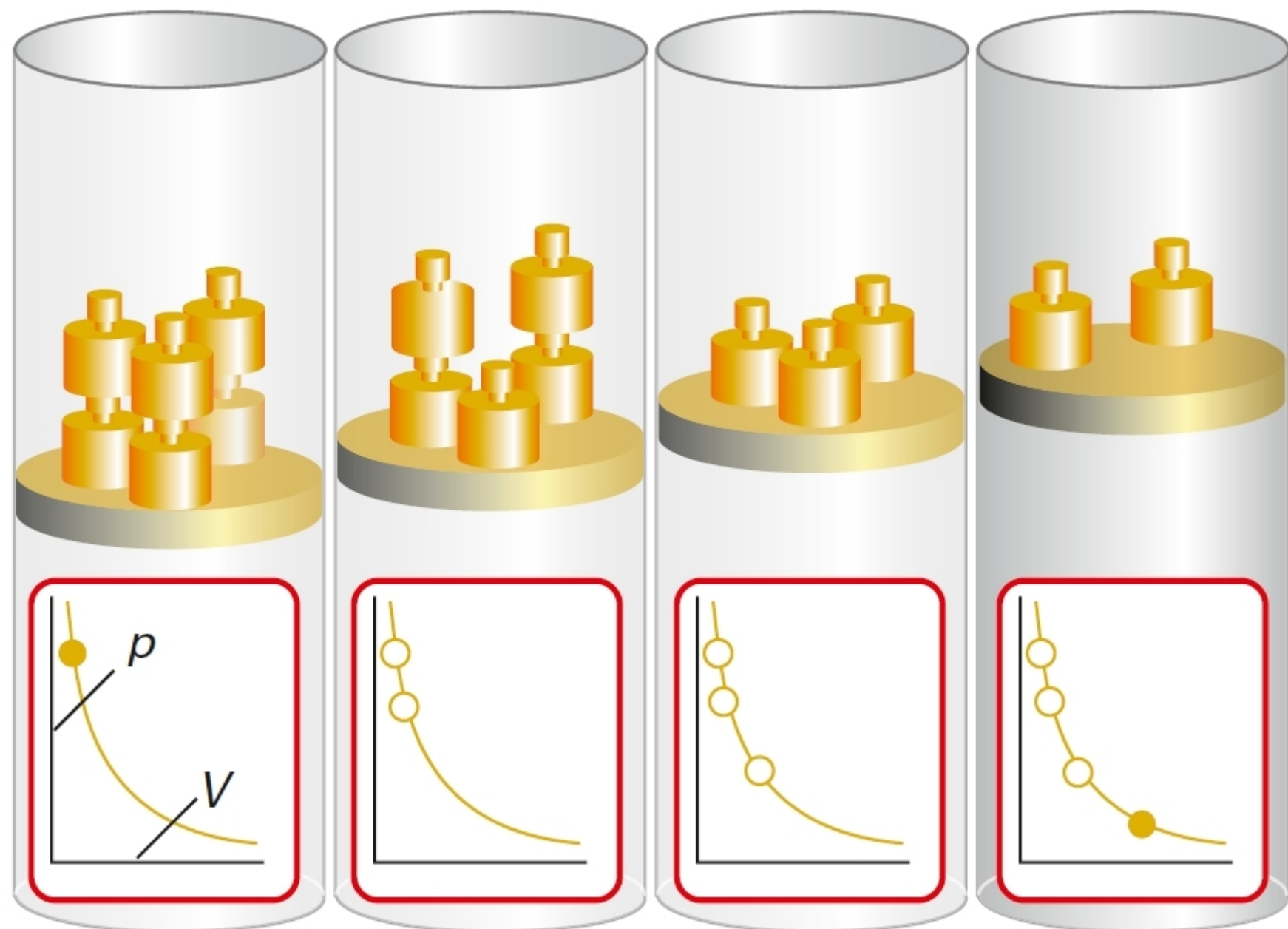
**equilibrio meccanico**

**processo reversibile**

**Figura 5** Quando un pistone di area  $A$  si sposta di una distanza  $h$ , spazza un volume  $\Delta V = Ah$ . La pressione esterna  $p_{ex}$  si oppone all'espansione con una forza pari a  $p_{ex}A$ .

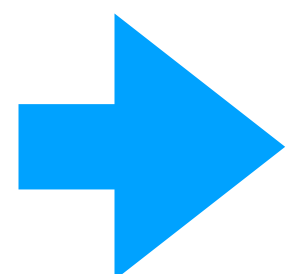


## Espansione reversibile (isoterma)



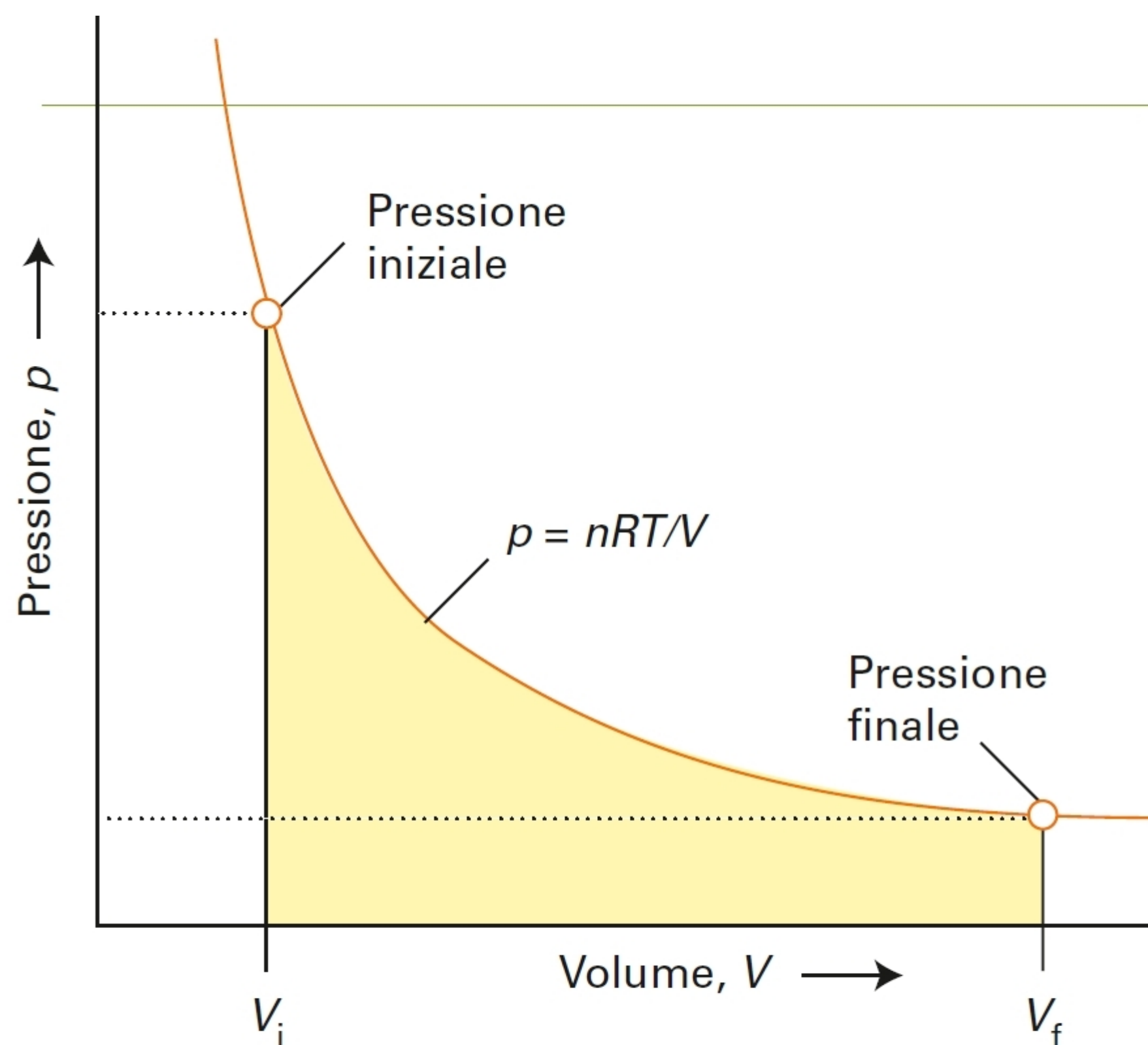
**Figura 7** Per permettere a un gas di espandersi reversibilmente, la pressione esterna deve essere regolata in modo tale da eguagliare la pressione interna in ogni fase dell'espansione. Questa corrispondenza è rappresentata nella figura dalla rimozione graduale dei pesi dal pistone quando questo viene sollevato e la pressione interna quindi diminuisce. Il procedimento comporta la realizzazione del massimo lavoro di espansione.

$$dw = -P_{ex}dV \quad P = P_{ex}$$

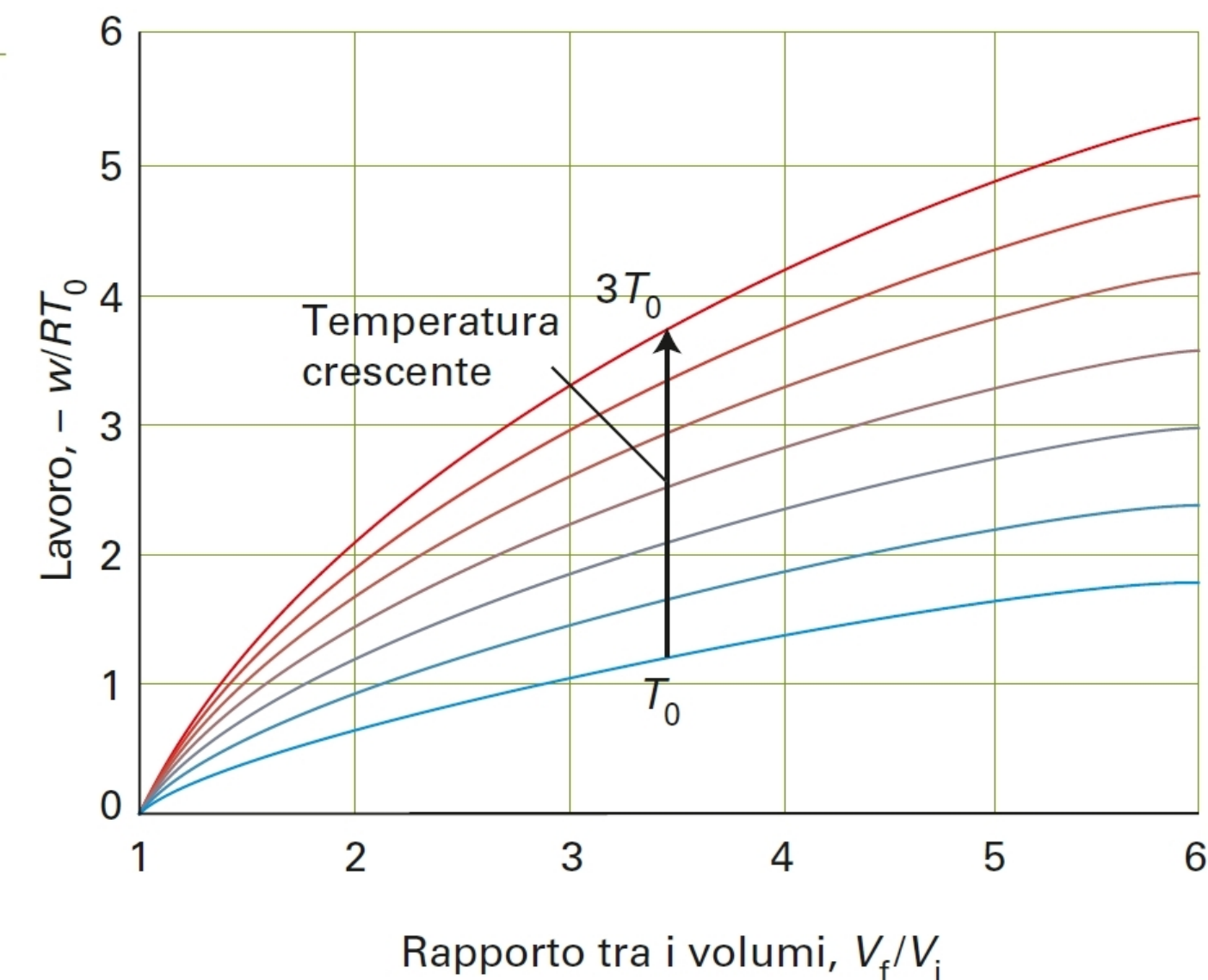


$$dw = -PdV$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



**Figura 6** Il lavoro di espansione isoterma reversibile di un gas è pari all'area sottesa dalla corrispondente curva isoterma valutata tra il volume iniziale e quello finale (la zona colorata). L'isoterma mostrata qui è quella di un gas perfetto, ma la stessa relazione vale per qualsiasi gas.

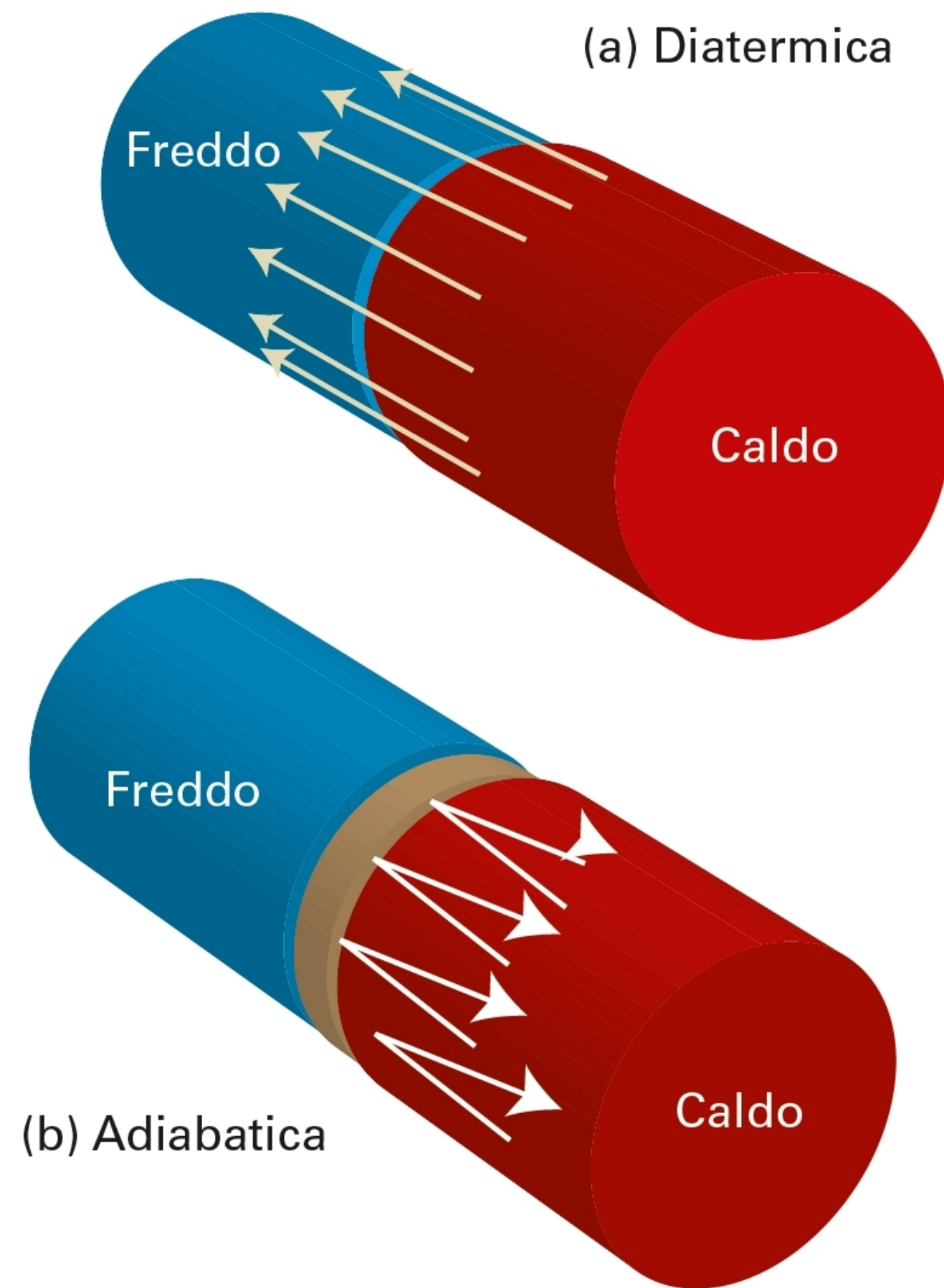


**Figura 8** Il lavoro di un'espansione reversibile, isoterma, di un gas perfetto. Si noti che per una determinata variazione di volume se la quantità di gas è fissa, il lavoro è maggiore se la temperatura è più elevata.  $T_0$  è arbitraria ma uguale per tutte le curve; il lavoro è stato calcolato in corrispondenza di temperature che vanno da  $T_0$  a  $3T_0$ .

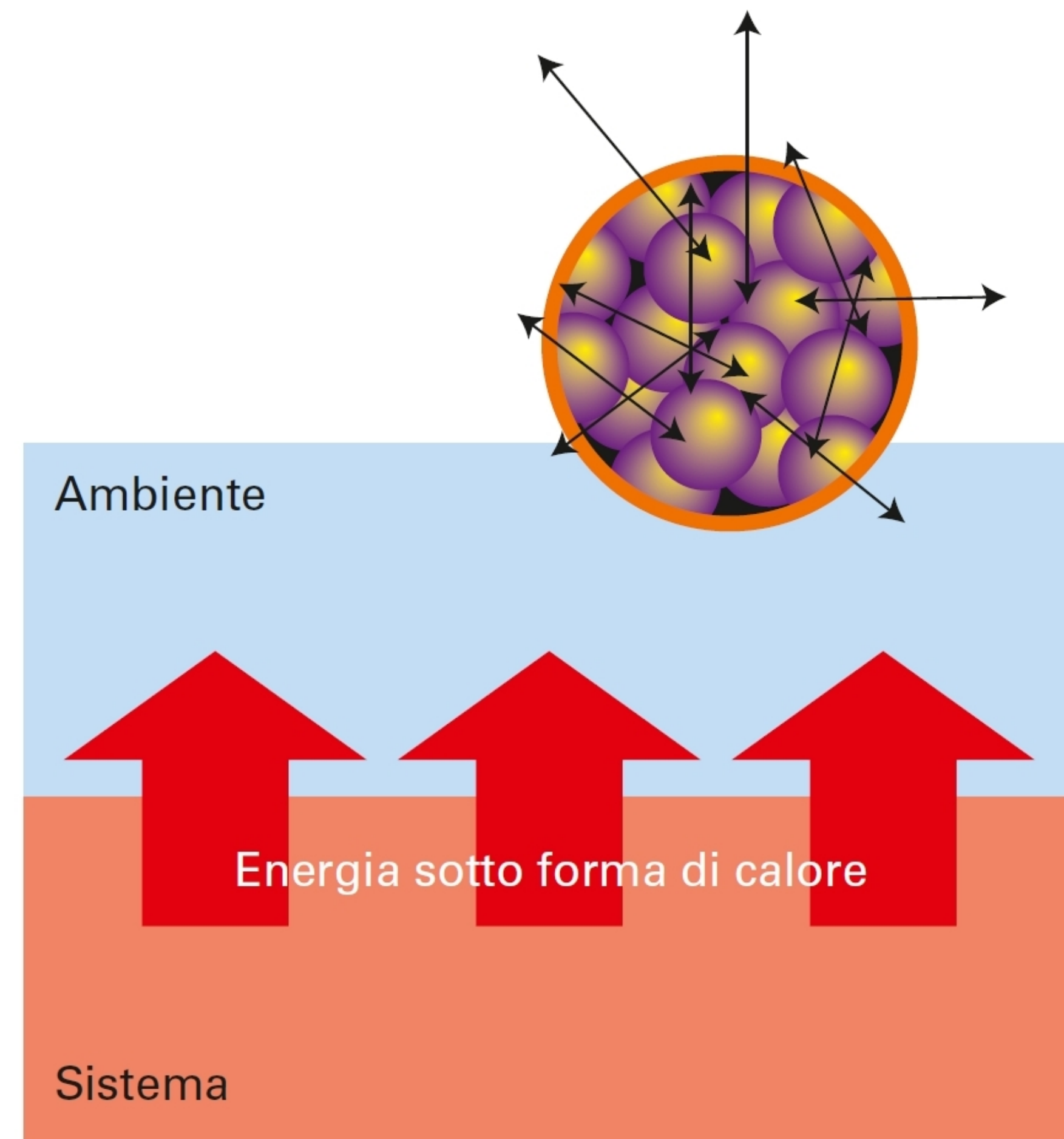


## Calore $q$

Il calore è una modalità di trasferimento dell'energia, a causa di una differenza di temperatura



**Figura 1** (a) Una parete diatermica consente il passaggio dell'energia sotto forma di calore; (b) una parete adiabatica non lo consente, anche se ai lati della parete c'è una temperatura differente.



**Figura 2** Il calore è il trasferimento di energia che provoca o utilizza un movimento casuale nell'ambiente. Quando l'energia lascia il sistema, genera un movimento casuale nell'ambiente (mostrato ingrandito).

processi endotermici ed esotermici

**Capacità termica**  $C = \frac{q}{\Delta T}$

$C_p$  a pressione costante

$C_v$  a volume costante

**Tabella 2B.1**

Capacità termiche di materiali comuni

Sostanza	Capacità termica	
	Specifica, $C_{p,s}/(\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1})$	Molare, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})^*$
Acciaio inossidabile	0,51	
Acqua, H <sub>2</sub> O(s)	2,03	37
H <sub>2</sub> O(l)	4,18	75,29
H <sub>2</sub> O(g)	2,01	33,58
Aria	1,01	29
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	1,05	136,1
Etanolo, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	2,42	111,46
Granito	0,80	
Marmo	0,84	
Ottone (Cu/Zn)	0,37	
Polietilene	2,30	
Rame, Cu(s)	0,38	24,44
Vetro (Pyrex)	0,78	

In un'espansione isoterma di un gas ideale  $q = -w$

Se l'espansione e' condotta reversibilmente, allora

$$q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$q > 0 \quad \text{se } V_f > V_i \quad (\text{espansione del gas})$$

Il calore scambiato e' direttamente proporzionale alla temperatura T



# Primo principio della termodinamica: conservazione dell'energia

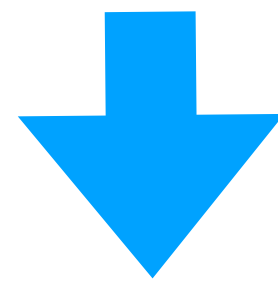
Energia interna  $U$

Equivalenza tra calore e lavoro

$$\Delta U = w + q$$

Solo la variazione di  $U$  e' significativa, non il suo valore assoluto

$\Delta U = 0$  per un'espansione isoterma di un gas ideale

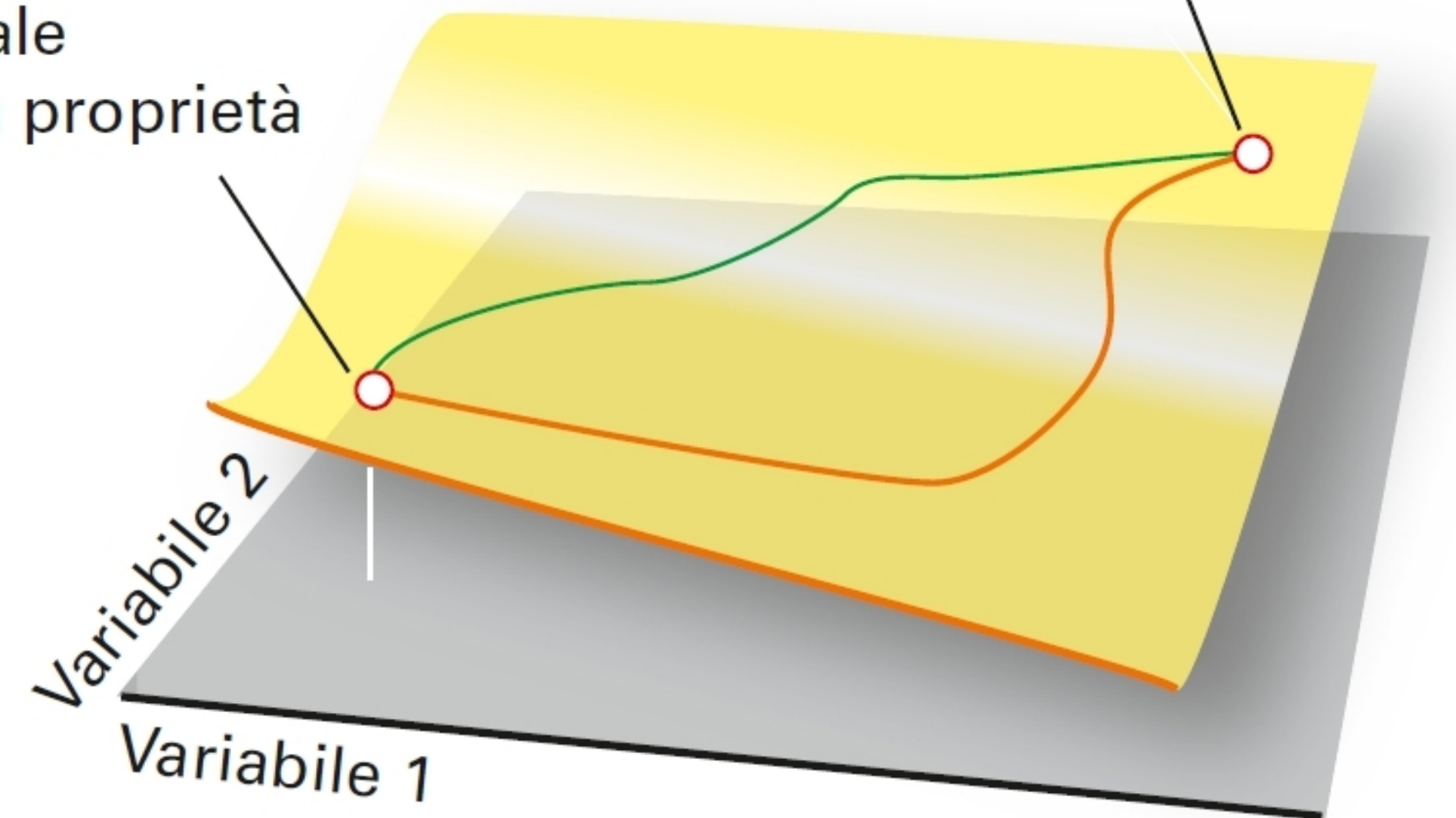


$U$  indipendente dal volume

L'energia interna  $U$  e' una funzione di stato

Valore  
iniziale  
della proprietà

Valore  
finale  
della proprietà



## Primo principio della termodinamica: conservazione dell'energia

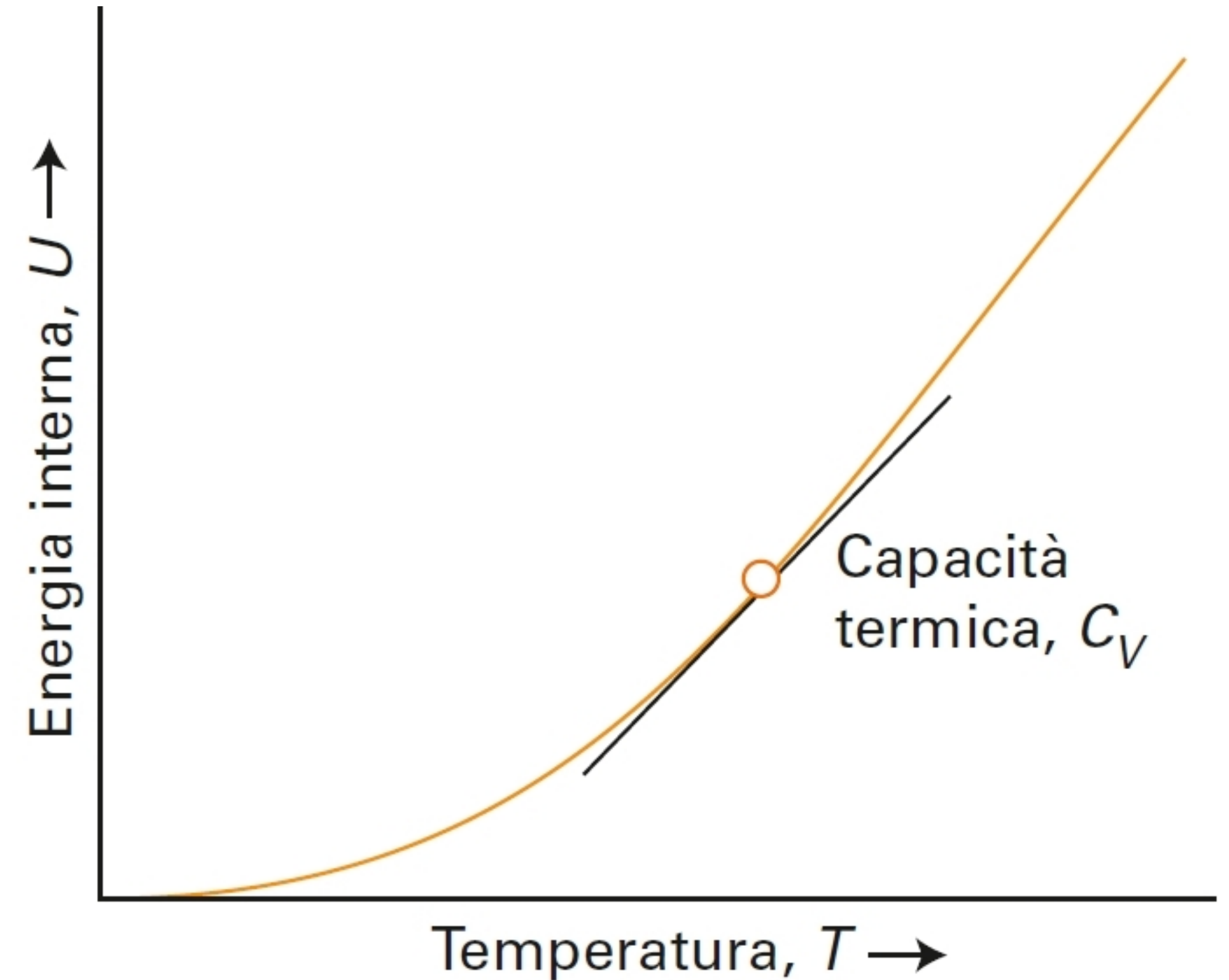
L'energia interna  $U$  di un sistema isolato e' costante

La macchina dal "moto perpetuo" non esiste!

A  $V$  costante,  $\Delta U = q$  ( $q_V$ )

(e trascurando ogni lavoro non meccanico)

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



**Figura 3** La capacità termica a volume costante è la pendenza di una curva che mostra come l'energia interna vari con la temperatura. La pendenza, e quindi la capacità termica, può essere differente a temperature diverse.



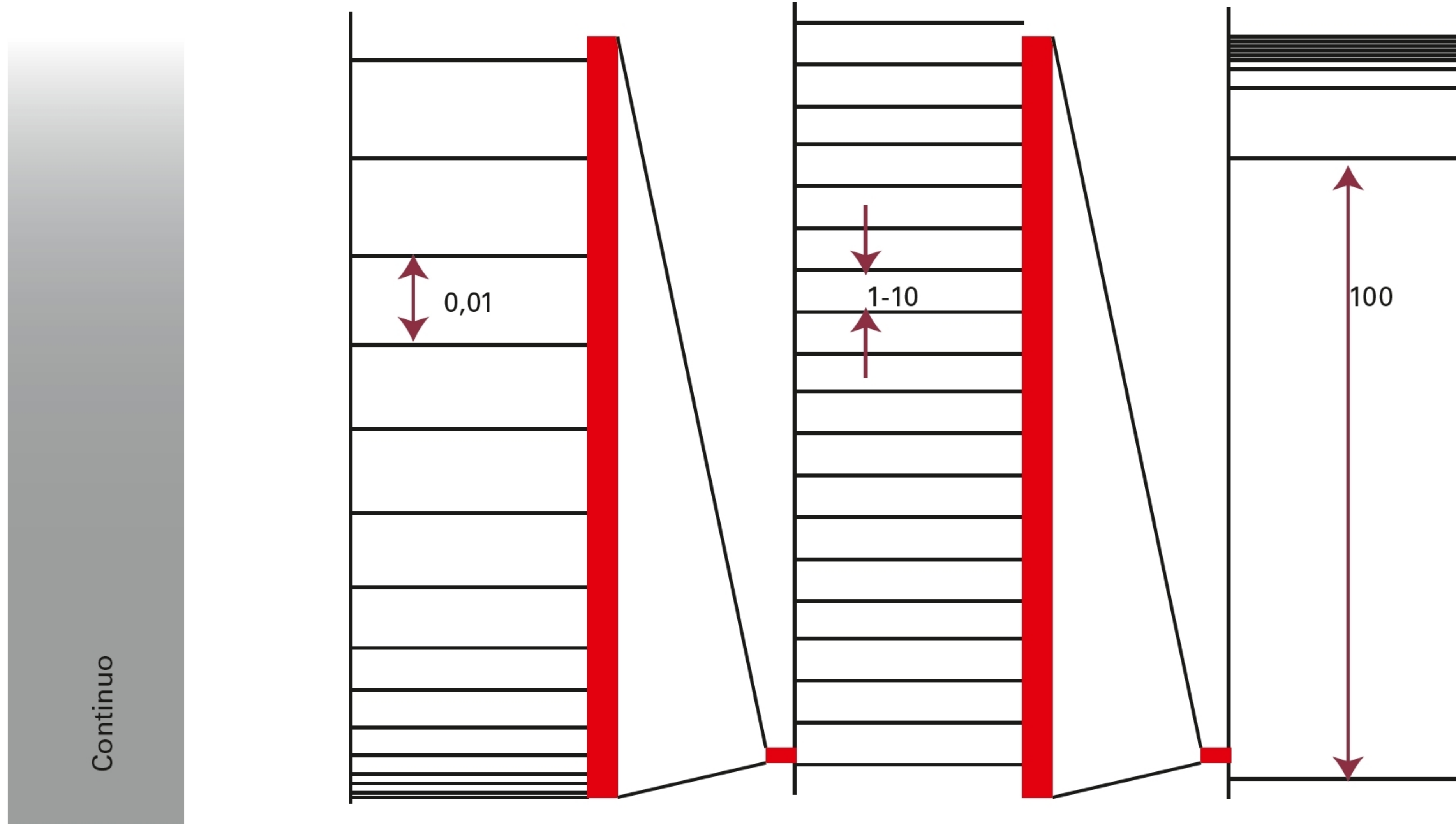
# Energia interna e struttura microscopica

Traslazione

Rotazione

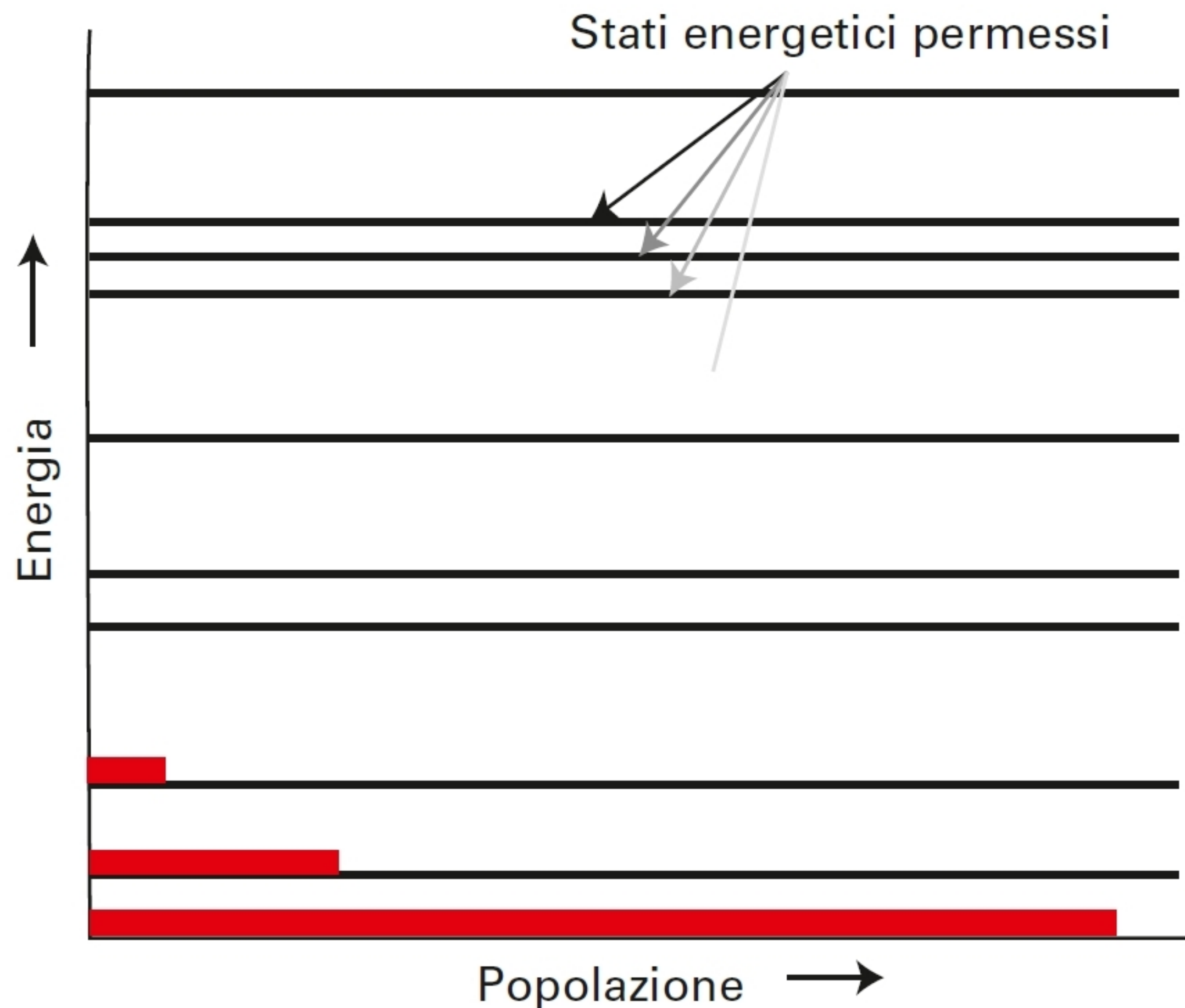
Vibrazione

Elettronico

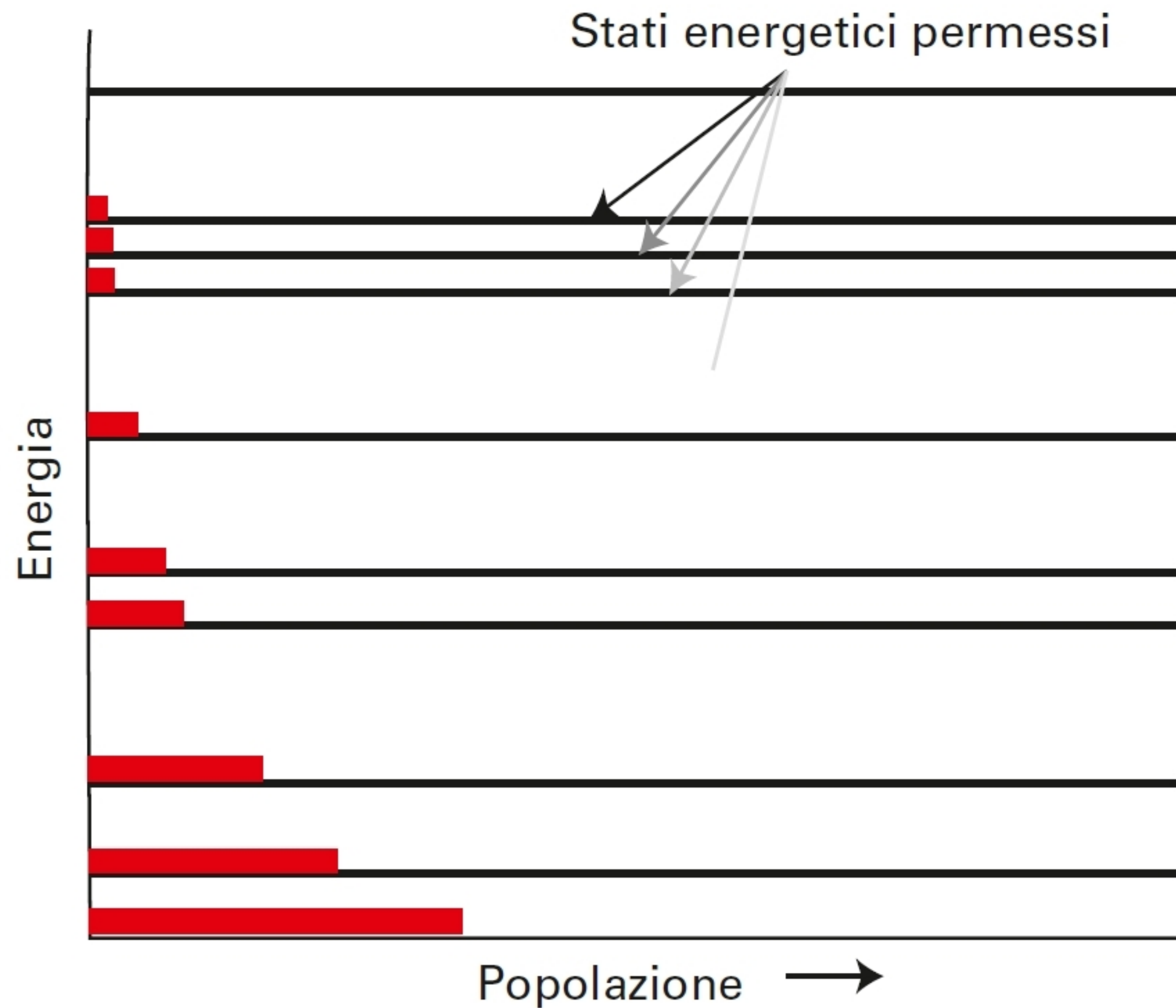


Le separazioni dei livelli energetici tipiche del moto traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronico. Vengono visualizzate solamente le dimensioni relative delle separazioni di energia.

## Energia interna e struttura microscopica



(a) Bassa temperatura



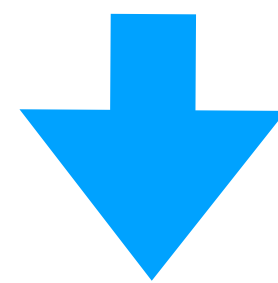
(b) Alta temperatura

La distribuzione di Boltzmann delle popolazioni per un sistema a due temperature. (a) A basse temperature, la maggior parte delle molecole si trova in stati di bassa energia. (b) A temperature elevate, alcune molecole possono popolare stati di alta energia.



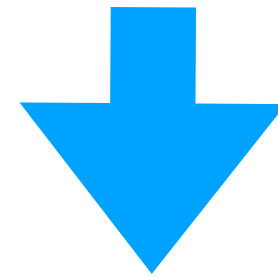
## Teorema di equipartizione dell'energia

Se  $T$  e' sufficientemente alta, l'energia termica e' molto maggiore della spaziatura dei livelli energetici



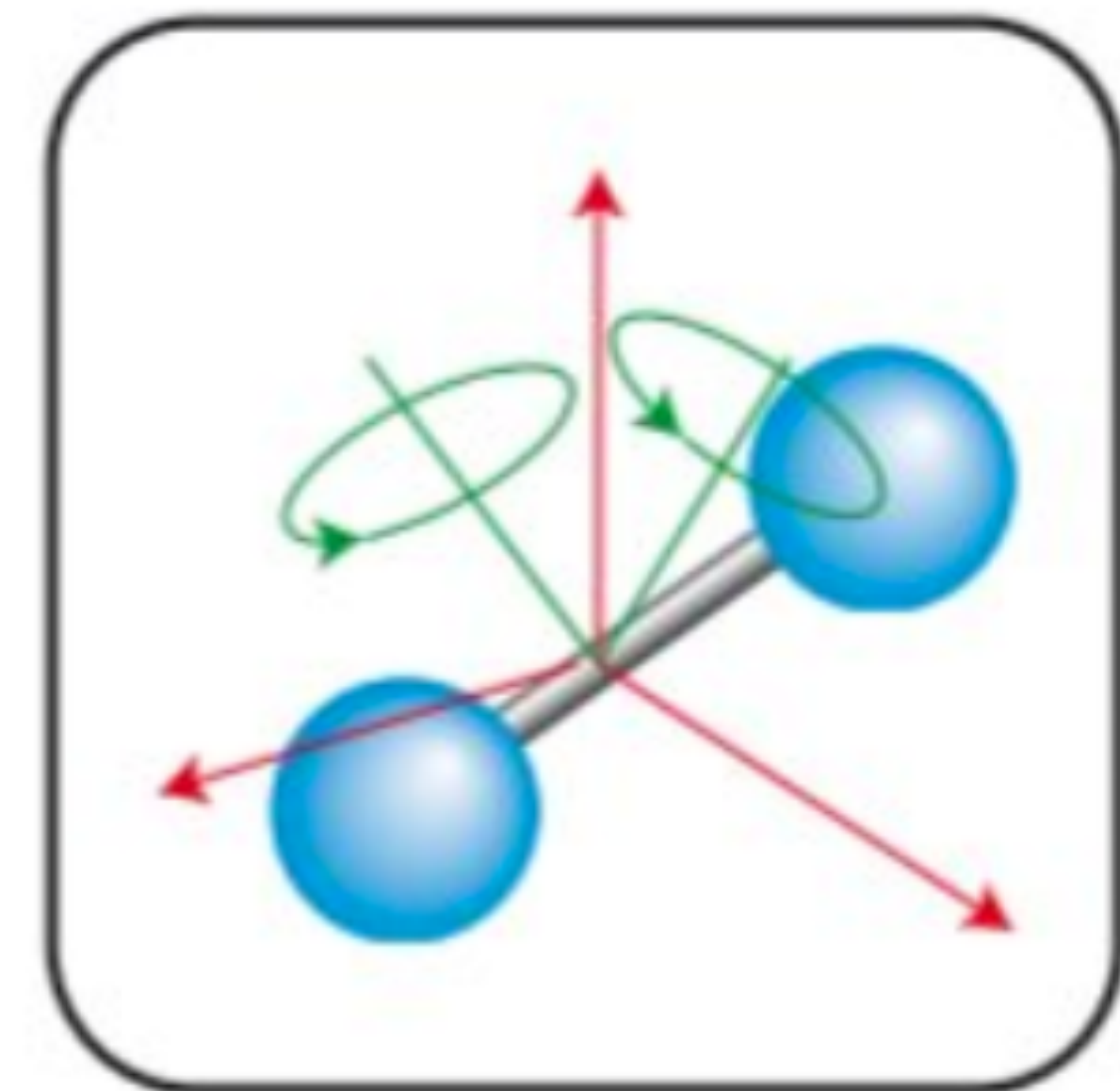
$$kT \gg \Delta\epsilon$$

Descrizione classica del sistema



Il contributo classico ad ogni termine quadratico dell'energia e'  $\frac{1}{2}kT$

Tipo di moto	Espressione classica	Energia media
Traslazione parallela a un asse $q$	$\frac{1}{2}mv_q^2$	$\frac{1}{2}kT$
Rotazione attorno a un asse $q$	$\frac{1}{2}I\omega_q^2$	$\frac{1}{2}kT$
Vibrazione lungo un asse $q$	$\frac{1}{2}mv_q^2 + \frac{1}{2}k_f q^2$	$kT$



## Teorema dell'equipartizione dell'energia

Sotto le ipotesi per cui vale il teorema dell'equipartizione, si può dunque affermare che l'energia media di una particella è uguale a:

$$3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT \quad \text{per una particella puntiforme}$$

$$5 \times \frac{1}{2}kT = \frac{5}{2}kT \quad \text{per una particella lineare}$$

$$6 \times \frac{1}{2}kT = 3kT \quad \text{per una particella non lineare}$$

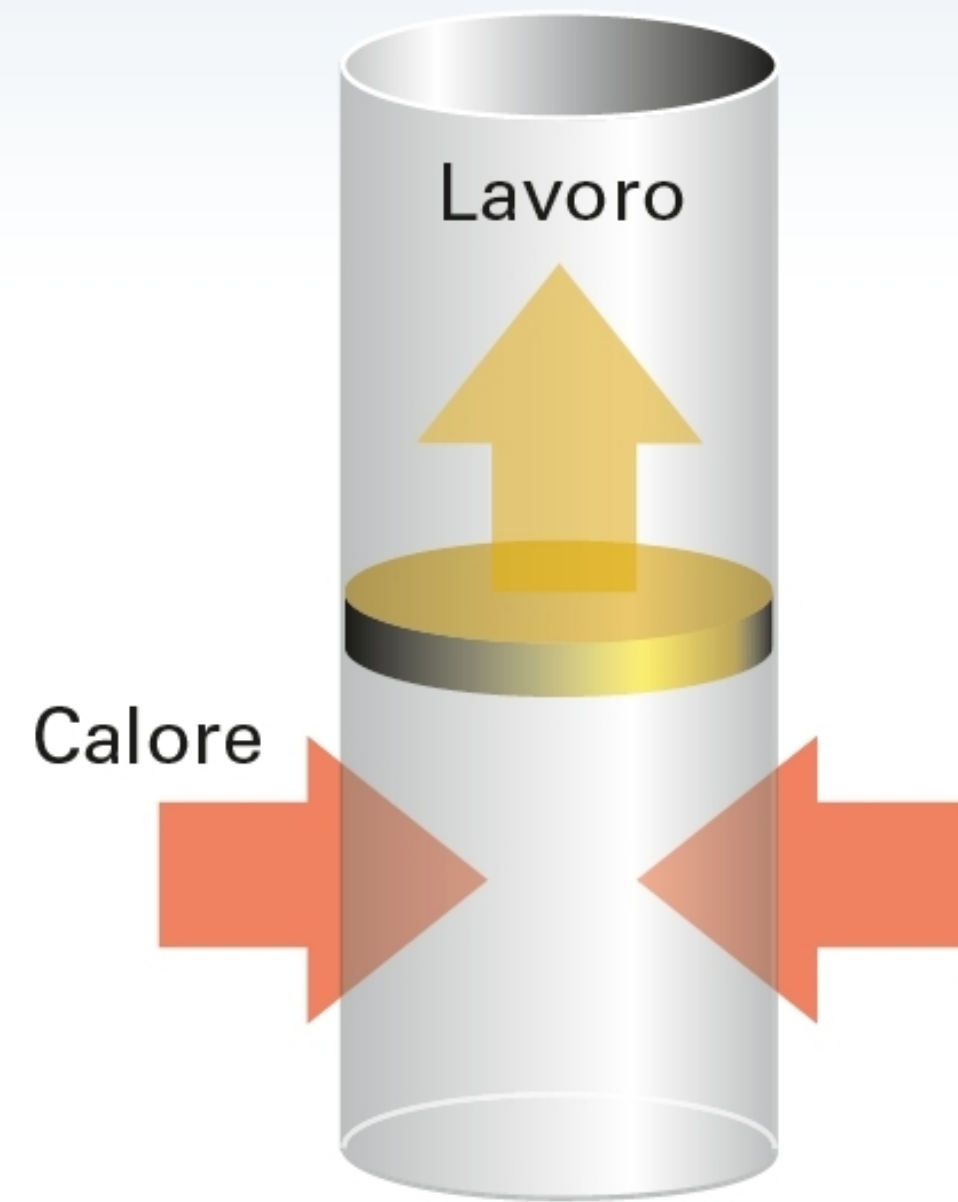
- Le particelle costituenti un gas ideale possono solo traslare e/o ruotare e non interagiscono fra loro *per definizione*. Ne segue che un gas ideale in condizioni di equilibrio soddisfa i requisiti per poter applicare il teorema dell'equipartizione.



# Entalpia

Processi a  $P$  costante

$U$  non e' necessariamente un buon descrittore di un processo chimico-fisico con scambio di energia, a  $P$  costante



**Figura 1** La variazione di energia interna di un sistema che è libero di espandersi o di contrarsi non è pari all'energia fornita sotto forma di calore, perché una certa parte dell'energia può sfuggire nell'ambiente come lavoro. Tuttavia, la variazione di entalpia del sistema in queste condizioni è pari all'energia fornita sotto forma di calore.

Esempio: decomposizione termica di  $\text{CaCO}_3$   
(calore + lavoro, energia fornita al sistema non uguale all'energia interna)

Entalpia

$$H = U + PV$$

Funzione di stato

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

Senza lavoro espansivo

$$\Delta H = q$$

Reazione endotermica

$$q > 0$$

$$\Delta H > 0$$

Reazione esotermica

$$q < 0$$

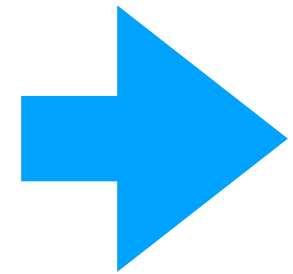
$$\Delta H < 0$$

# Entalpia

$$U_m = \frac{U}{n}$$

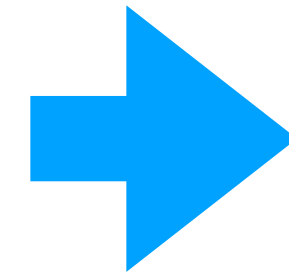
$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$H_m = \frac{H}{n}$$



Entalpia molare

$$H_m = U_m + PV_m$$



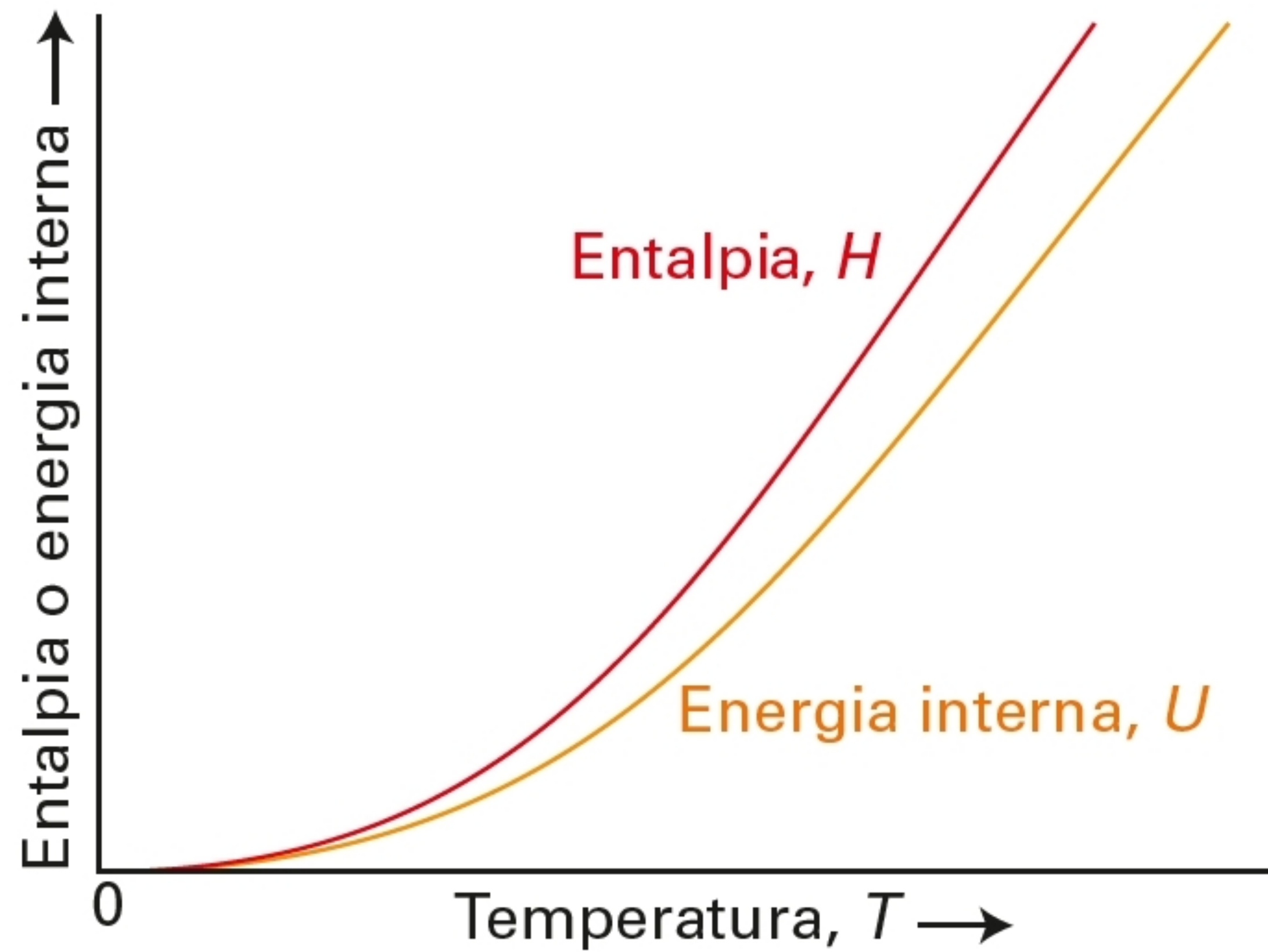
Gas ideale

$$H_m = U_m + RT$$

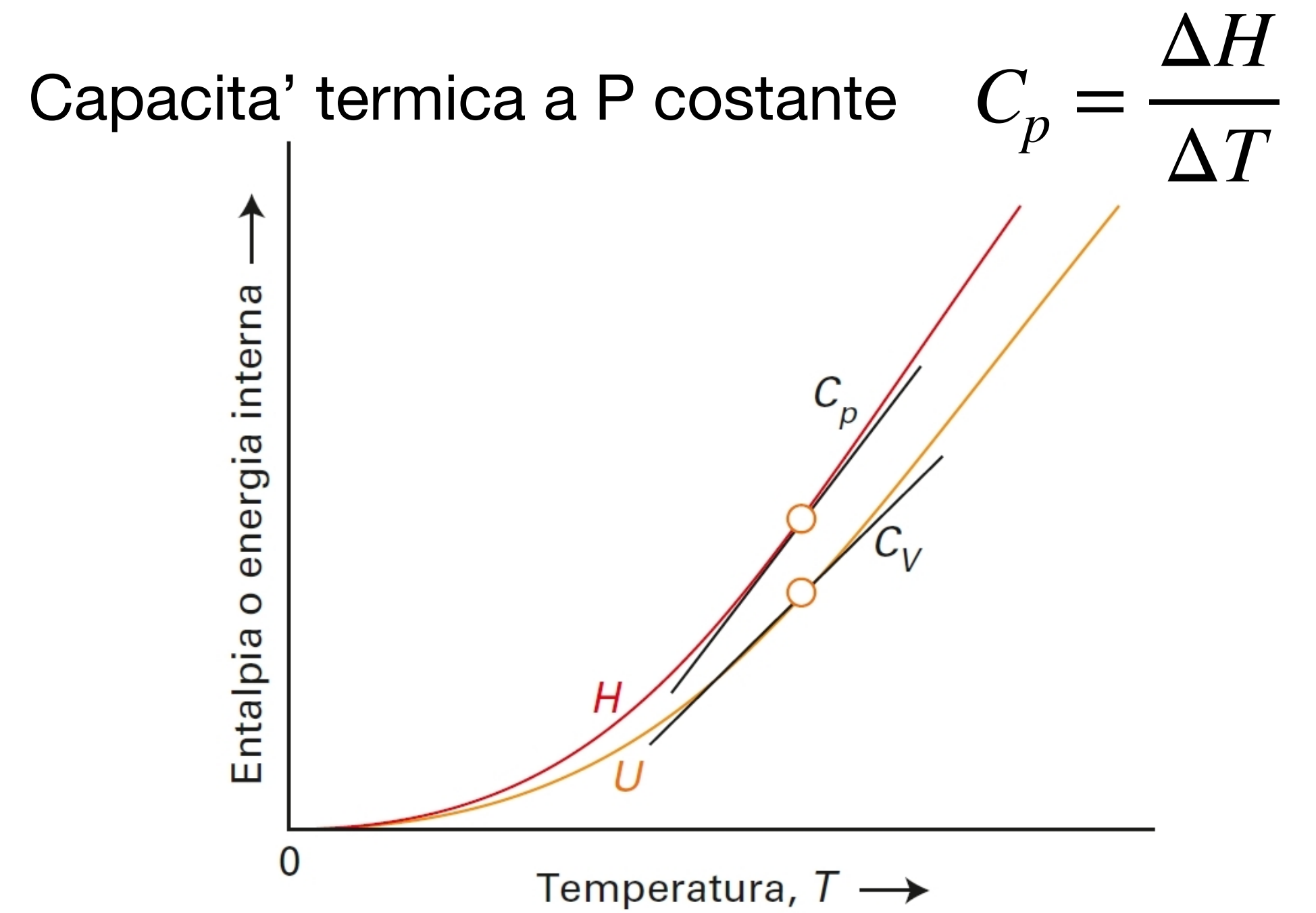
$$\Delta H_m = \Delta U_m + R\Delta T$$

a 25 gradi Celsius,  $RT = 2.5$  kJ/mol

Il volume molare di un liquido o solido e' piccolo  $\rightarrow H_m \sim U_m$



**Figura 2** L'entalpia di un sistema aumenta quando la sua temperatura cresce. Si noti che l'entalpia è sempre maggiore dell'energia interna del sistema, e che questa differenza aumenta con la temperatura.



**Figura 3** La capacità termica a pressione costante è la pendenza della curva che rappresenta come l'entalpia vari con la temperatura; la capacità termica a volume costante è la pendenza della corrispondente curva dell'energia interna. Si noti che (in generale) la capacità termica varia con la temperatura e che  $C_p$  è maggiore di  $C_v$ .

Per un gas ideale  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$