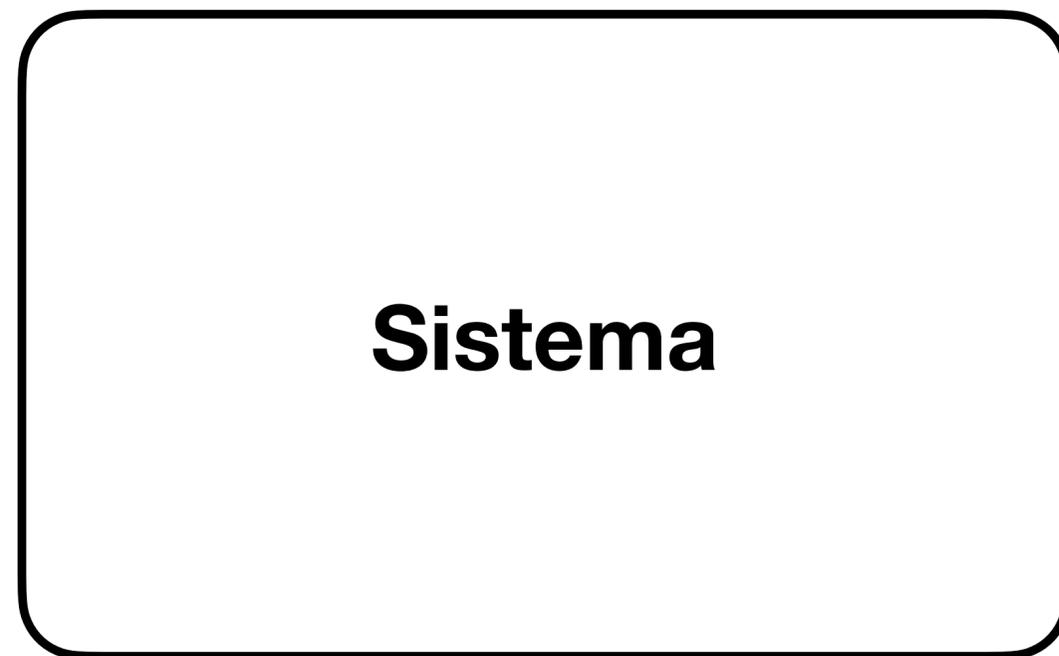


Chimica fisica: definizioni fondamentali

Emanuele Coccia

- Termodinamica: scienza che si occupa del calore, della temperatura e della relazione di queste due grandezze con l'energia e il lavoro
- Termodinamica chimica: studia la relazione tra le trasformazioni di energia e le trasformazioni chimico-fisiche di un campione di materia
- Sistema termodinamico: porzione di universo
- Sistemi aperti, chiusi e isolati



Ambiente

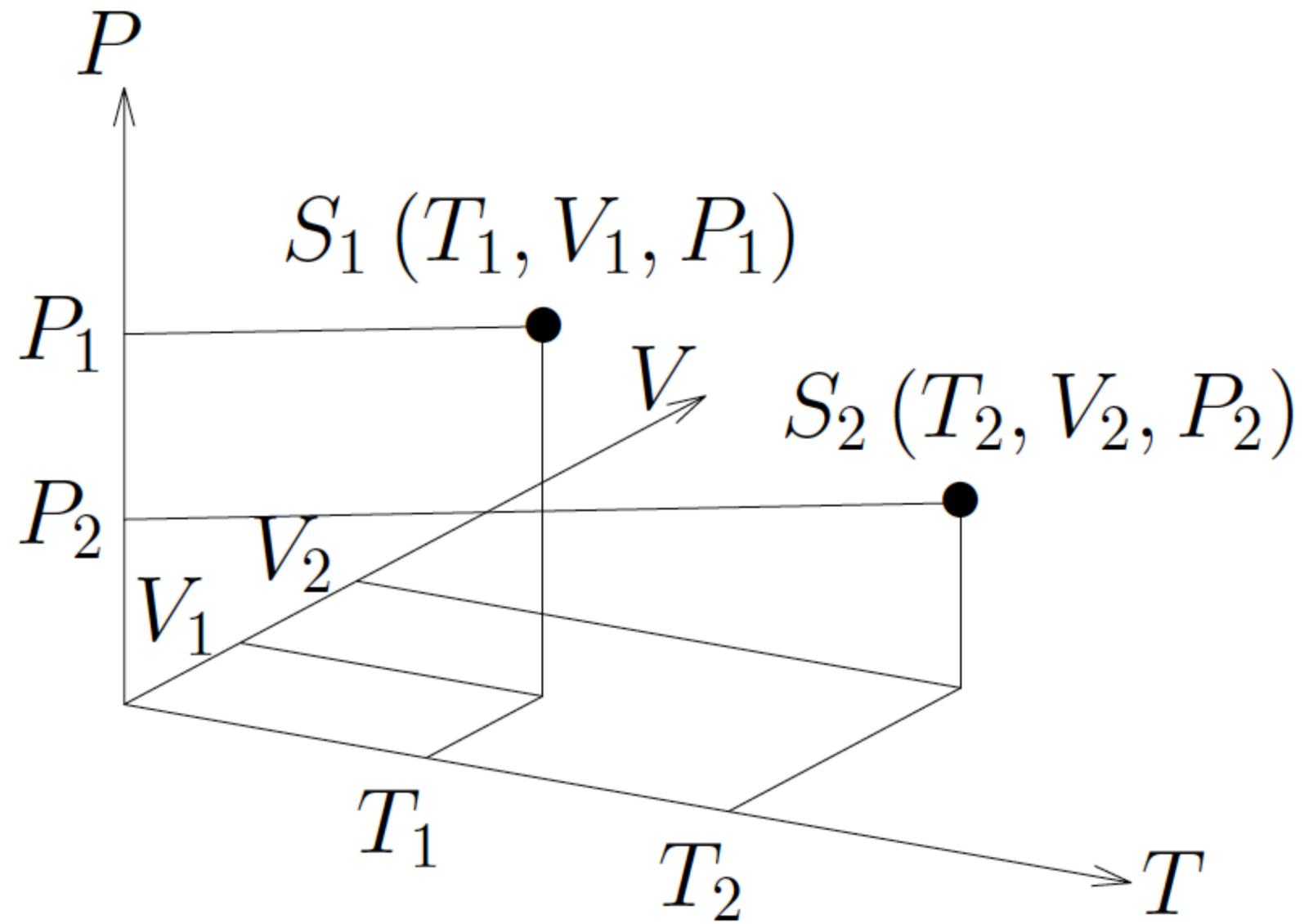
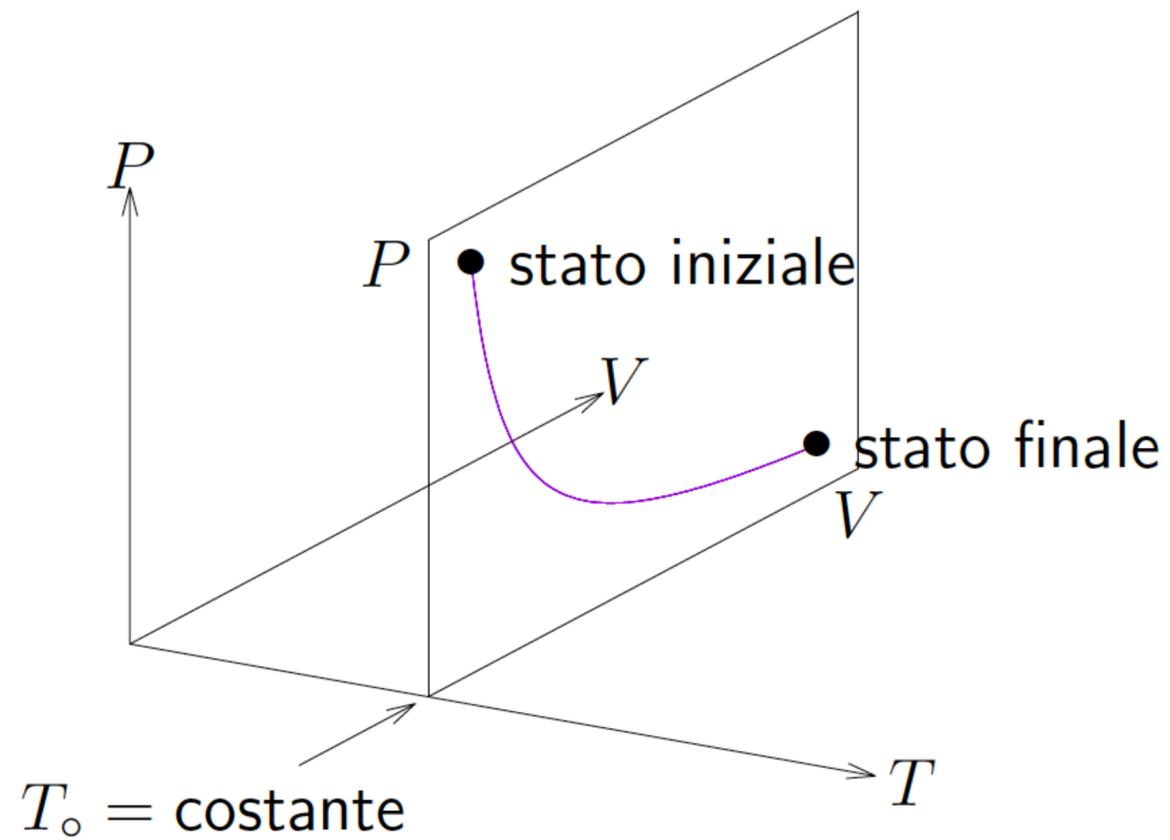
Universo = Sistema + Ambiente

- Proprietà: qualsiasi caratteristica misurabile (temperatura, pressione, volume...)
- Proprietà estensive: valore proporzionale alla dimensione del sistema (massa, volume...)
- Proprietà intensive: valore indipendente dalla dimensione del sistema, definite come rapporto tra due quantità (densità)
- Proprietà molare: quantità estensiva divisa per il numero di moli (volume molare V/n)

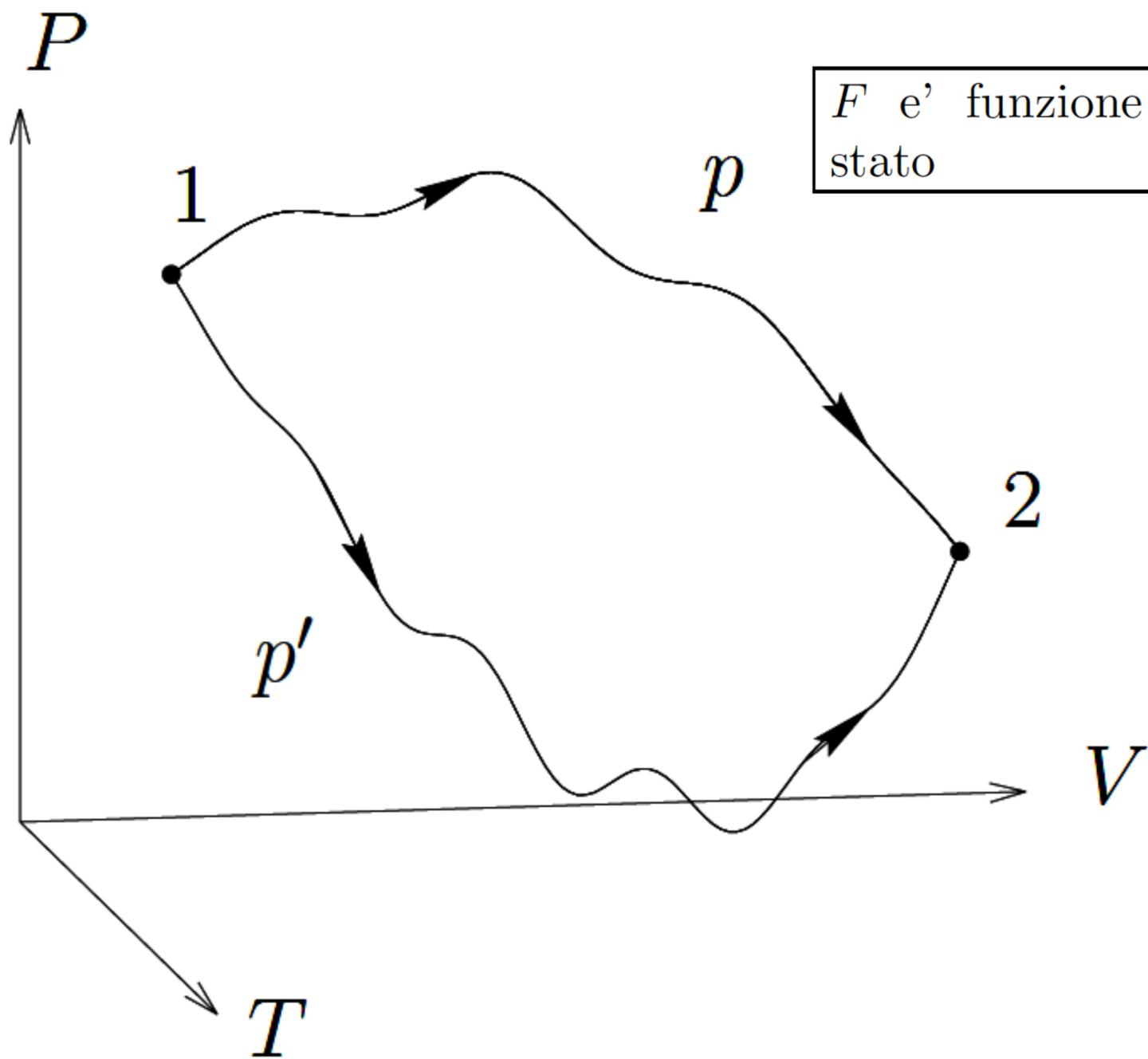
- Fase: stato di aggregazione della materia (gassosa, liquida, solida, plasma, fluido supercritico)
- Sistema composto da una o più fasi
- Un sistema può passare da una fase all'altra (esempio "domestico" dell'acqua)
- Fasi in equilibrio

- Stato fisico (o termodinamico): insieme dei valori delle proprietà fisiche che il sistema possiede
- Uno stato e' definito se i valori delle proprietà sono definiti
- Uno stato definito e' in equilibrio termodinamico (indipendenza temporale)
- Equilibrio termico/meccanico/trasferimento di massa/chimico
- Equilibrio per un sistema isolato e non isolato ("supersistema")

- Funzioni di stato (o variabili di stato): proprietà di un sistema che dipendono unicamente dal suo stato e non dalla “storia” del sistema
- Lo stato di equilibrio di un sistema e' definito da un sottoinsieme delle variabili di stato -> le variabili di stato non sono tutte indipendenti
- Sistema semplice: costituito da una singola fase fluida (cioè liquida o gassosa) contenente un'unica sostanza
- Stato di equilibrio di un sistema semplice definito da tre variabili, di cui una estensiva $V=f(n, T, P)$
- La legge dei gai ideali e' un esempio: $PV=nRT$



- Spazio delle fasi
- Processo termodinamico
- Passaggio da una condizione d'equilibrio all'altra



F e' funzione di stato

\Leftrightarrow

ΔF in un processo e' indipendente dal cammino percorso

$$\Delta F_{lungo\ p} = \Delta F_{lungo\ p'}$$

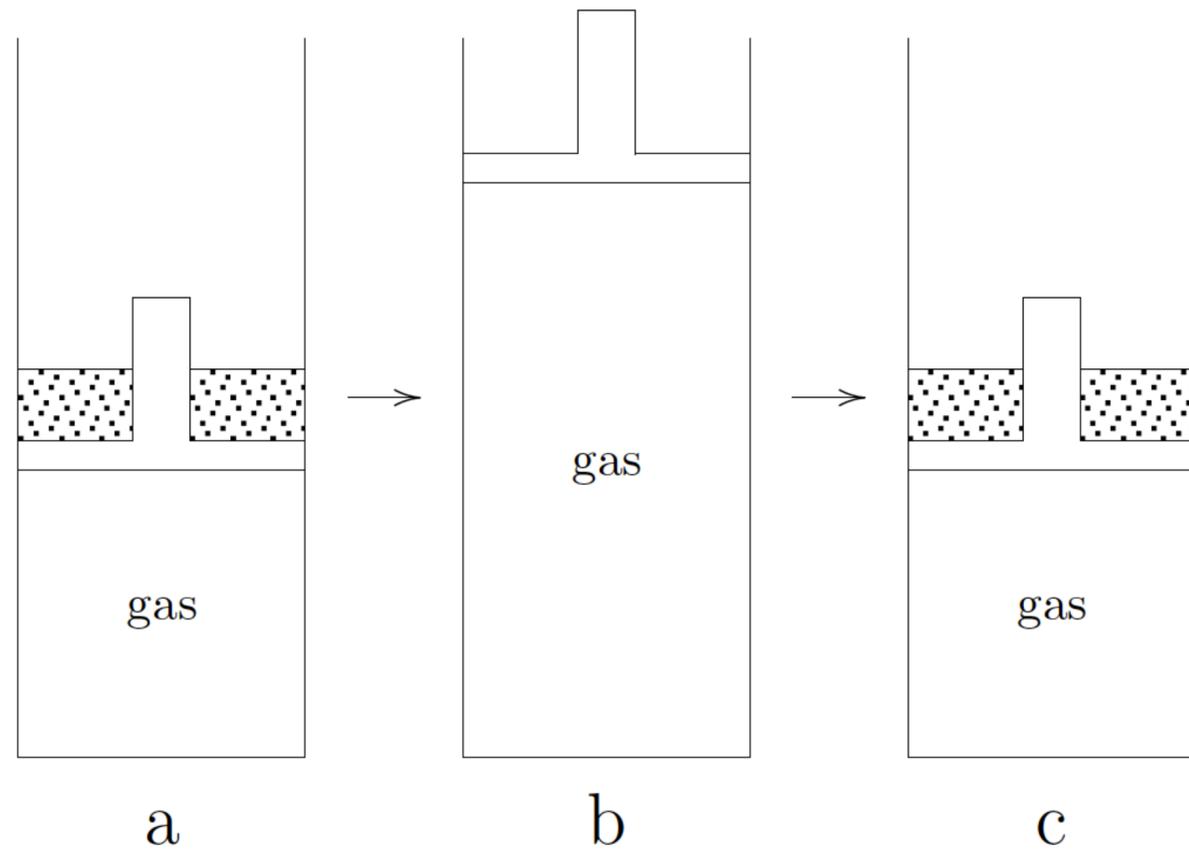
Processi termodinamici

- Transizioni di fase
- Mescolamenti
- Reazioni chimiche

Processi termodinamici

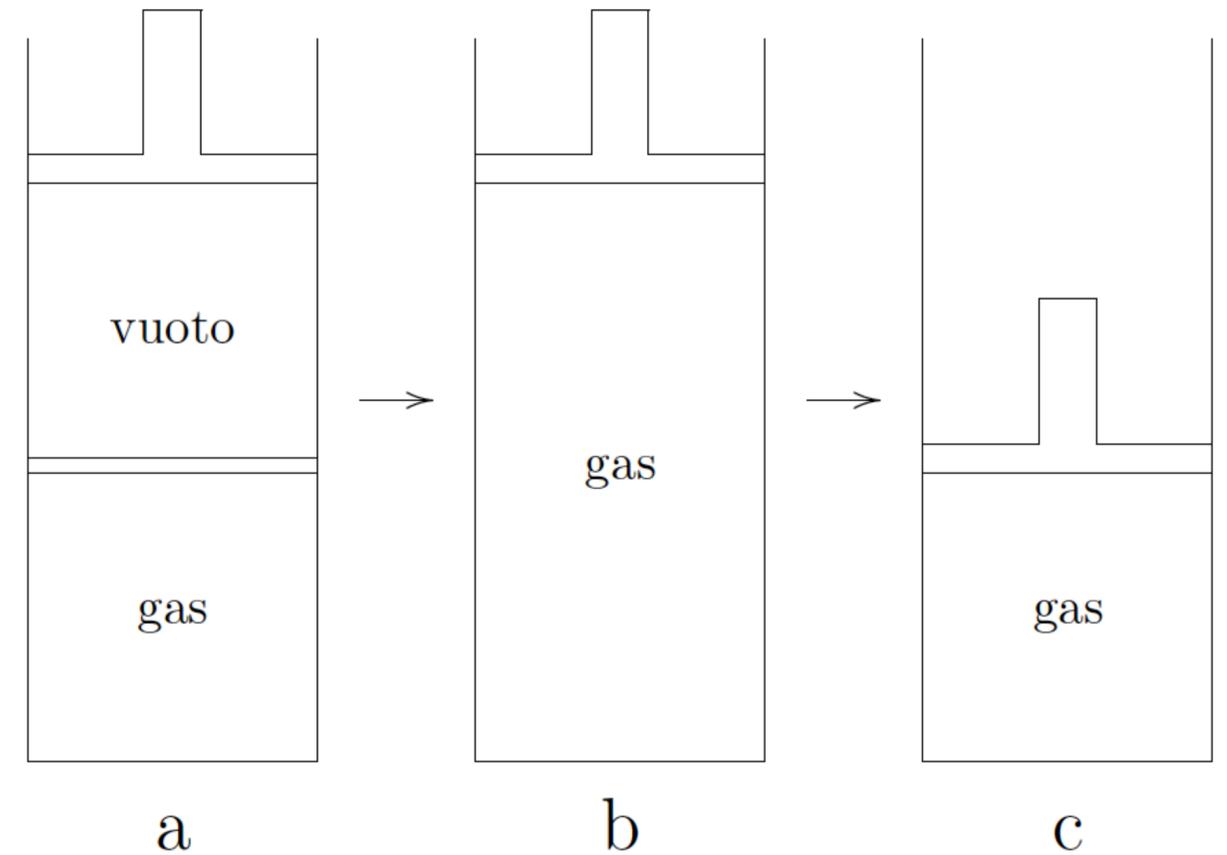
- Isotermi
- Isobari
- Isocori
- Adiabatici

Processo reversibile



Il pistone e' mantenuto nella posizione iniziale da un mucchietto di sabbia. Facciamo espandere il gas levando un granello di sabbia alla volta ($a \rightarrow b$). Possiamo riportare il gas nello stato iniziale rimettendo un granello di sabbia alla volta ($b \rightarrow c \equiv a$). Alla fine di questo *ciclo* l'ambiente non ha subito cambiamenti e quindi il processo e' stato reversibile.

Processo irreversibile



Il pistone si trova gia' nella posizione corrispondente al volume finale dell'esperimento precedente. Il gas si trova confinato nel volume iniziale da un setto tenuto fermo da un sistema di bloccaggio (a). Nel volume compreso fra il setto e il pistone e' stato fatto il *vuoto*. Facciamo avvenire il processo rimuovendo il setto: il gas si espande liberamente e **spontaneamente** occupando omogeneamente tutto il volume a sua disposizione, che e' uguale al volume finale dell'esperimento precedente ($a \rightarrow b$).

Temperatura e principio “zero”

- E' un fatto sperimentale che esista una proprieta' dei sistemi che possiamo (inizialmente) definire “caldezza” e di cui possiamo renderci conto attraverso il senso del tatto.
- Due sistemi con diverso grado di caldezza posti a contatto attraverso delle pareti diatermiche (non adiabatiche) e in assenza di qualsiasi tipo di movimento (ad esempio una parete mobile) possono cio' non di meno influenzarsi reciprocamente e subire un cambiamento di stato. Tutti sapete che la causa e' uno scambio di energia sotto forma di calore.
- Quando le proprieta' fisiche dei due sistemi in tali condizioni smettono di variare col tempo, allora diciamo che i due sistemi hanno raggiunto **l'equilibrio termico**

Temperatura e principio “zero”

- La **temperatura** e' la proprieta' fisica che determina le condizioni per l'**equilibrio termico** (p. 4): se due sistemi posti a contatto tramite pareti diatermiche e rigide (non mobili) sono in equilibrio termico, allora hanno la stessa temperatura; se dell'energia (calore) fluisce dal sistema 1 al sistema 2, allora il sistema 1 ha una temperatura maggiore del sistema 2; se dell'energia (calore) fluisce dal sistema 2 al sistema 1, allora il sistema 1 ha una temperatura minore del sistema 2.
- Cio' che consente di misurare la temperatura e' il cosiddetto **principio zero della termodinamica**:

Se un corpo A e' in equilibrio termico con un corpo C e questo e' a sua volta in equilibrio termico con un altro corpo B , allora anche il corpo A e' in equilibrio termico con il corpo B

Temperatura e principio “zero”

- Perché il principio zero consente di misurare la temperatura?

Supponiamo che il corpo C sia un capillare di vetro contenente un liquido (ad esempio mercurio) che si dilata notevolmente al variare della sua “caldezza”. Il dispositivo viene detto **termometro** e la proprietà che varia con la temperatura viene detta **proprietà termometrica**.

Allora, se posto in contatto con un corpo A il mercurio del capillare raggiunge una certa lunghezza e la stessa lunghezza viene raggiunta quando il capillare viene posto in contatto con un corpo B :

- ⇒ possiamo dire che A e B hanno la medesima temperatura
- ⇒ possiamo prendere come **misura** di tale temperatura la lunghezza della colonnina di mercurio

Temperatura e principio “zero”

- A seconda dei sistemi presi come riferimento, si sono storicamente originate diverse **scale termometriche**.
- Nella scala **Celsius**, il primo sistema di riferimento e' costituito da acqua liquida e ghiaccio in equilibrio alla pressione di 1 atm (il cosiddetto “punto di fusione normale”): a tale sistema in tale stato si assegna arbitrariamente il valore di temperatura $T_1 = 0\text{ C}$; il secondo sistema di riferimento e' costituito da acqua liquida e vapore in equilibrio alla stessa pressione (il cosiddetto “punto di ebollizione normale”): a tale sistema in tale stato si assegna arbitrariamente il valore di temperatura $T_2 = 100\text{ C}$.
- Esiste tuttavia la possibilita' (grazie al secondo principio della termodinamica che faremo piu' avanti) di definire la temperatura in modo totalmente indipendente dalle proprieta' di qualsiasi sostanza: la temperatura definita in questo modo viene detta **temperatura assoluta**. Essa viene misurata in gradi **Kelvin** e ha un valore minimo pari a 0 K .
- La scala assoluta e quella Celsius sono in relazione tramite:

$$T_K = T_C + 273.15$$

dove T_K e' la temperatura assoluta e T_C quella Celsius.