

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

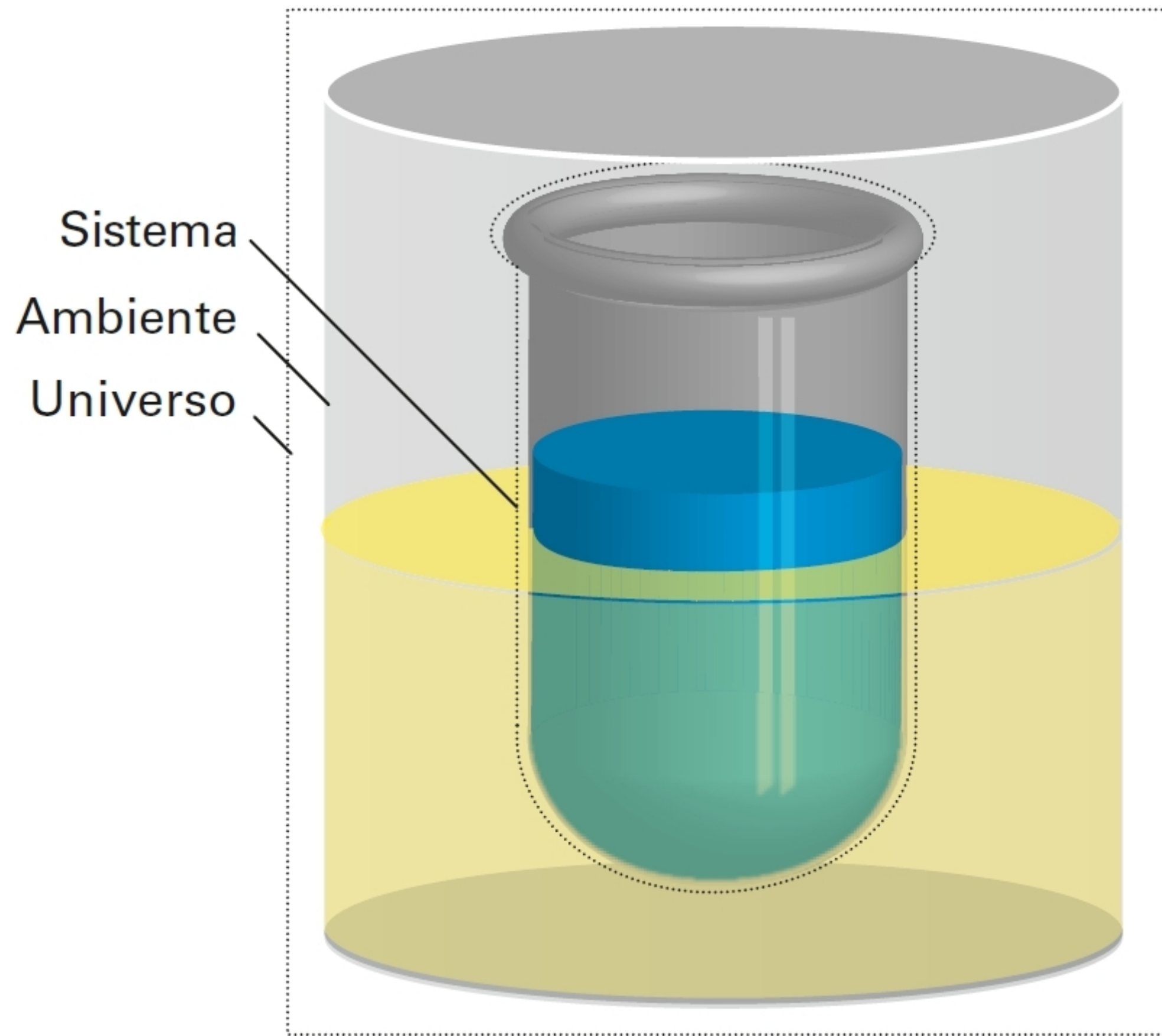


Figura 1 Il campione è il sistema di interesse, il resto del mondo è l'ambiente. L'ambiente è il luogo dove vengono fatte le osservazioni circa il sistema. Spesso può essere modellizzato, come in questo caso, tramite un grande bagno d'acqua. L'"universo" in termodinamica è composto dal sistema e dall'ambiente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

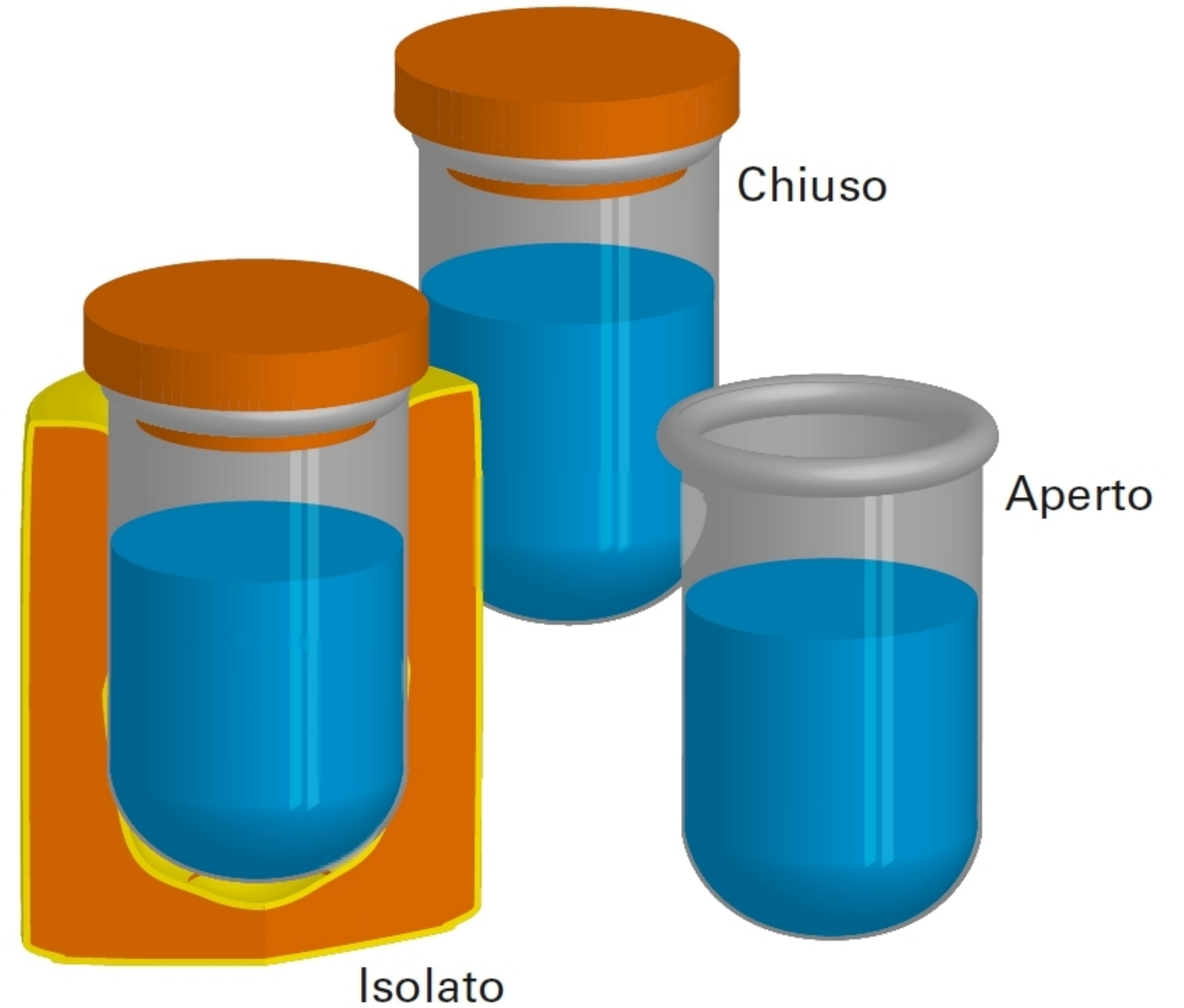


Figura 2 Un sistema è *aperto* se può scambiare energia e materia con il suo ambiente, *chiuso* se può scambiare energia, ma non materia e *isolato* se non può scambiare né energia né materia.

Lavoro

Energia scambiata tra sistema ed ambiente attraverso il lavoro

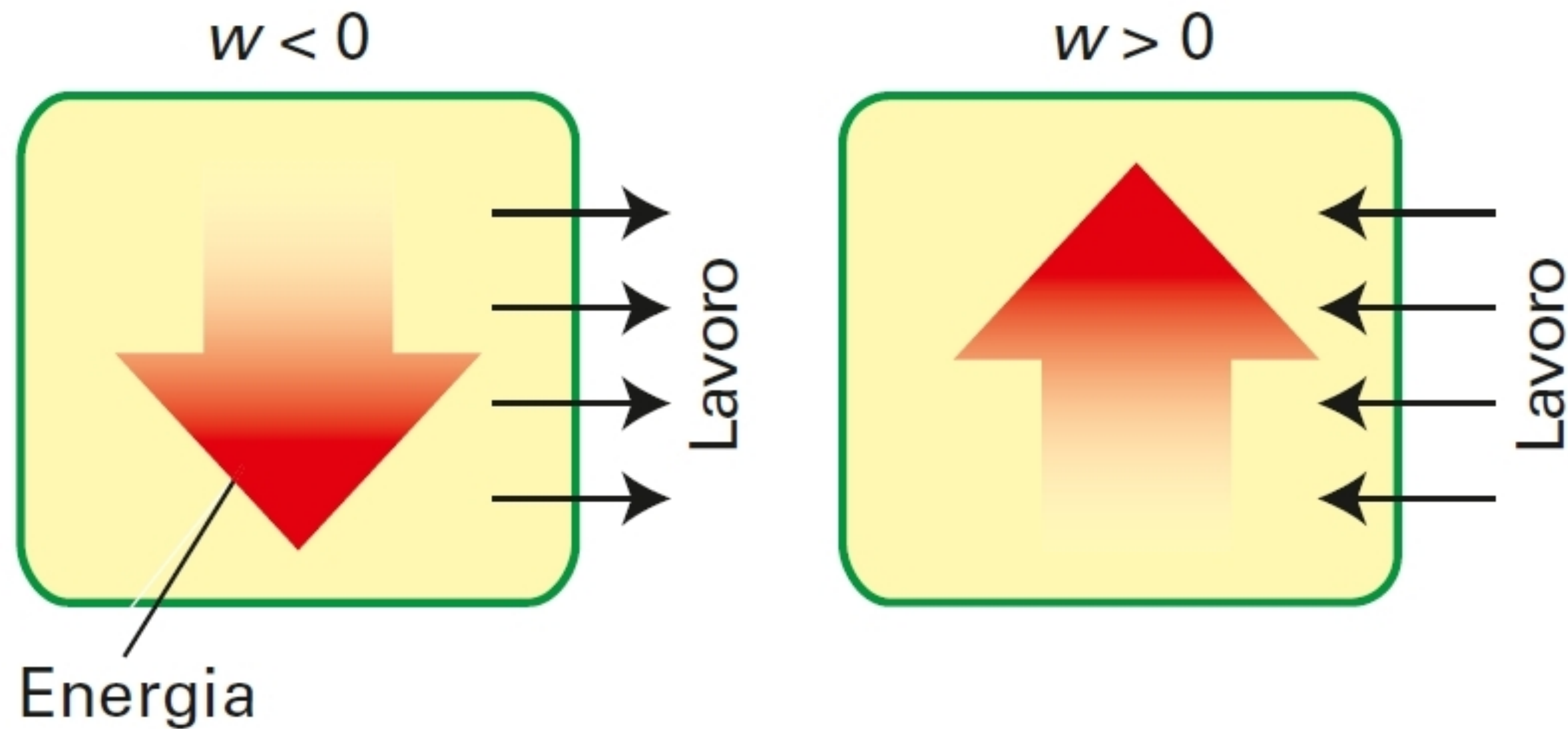


Figura 3 La convenzione dei segni in termodinamica: w è negativo se l'energia lascia il sistema come lavoro, ma positivo se l'energia invece entra nel sistema.

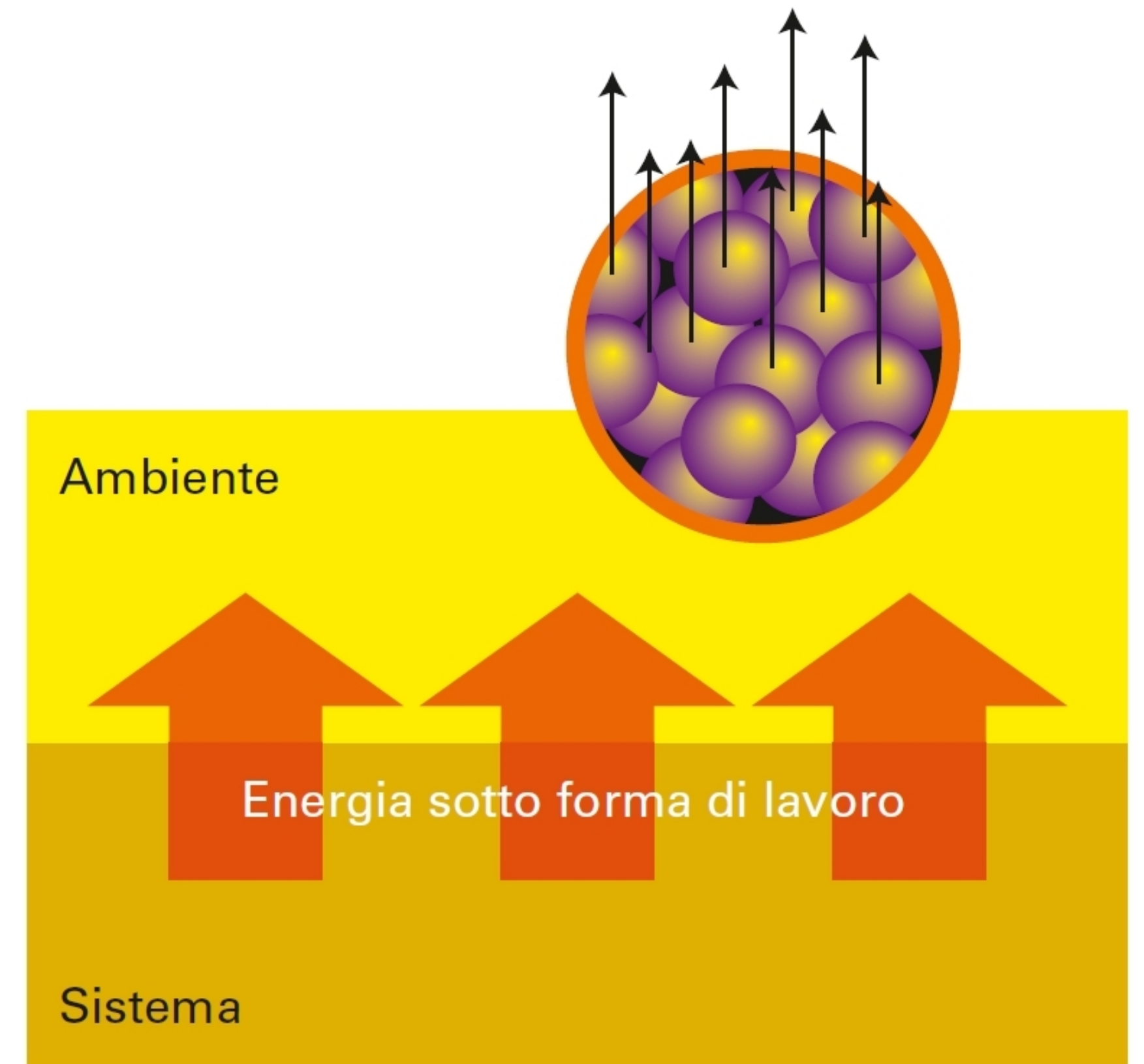
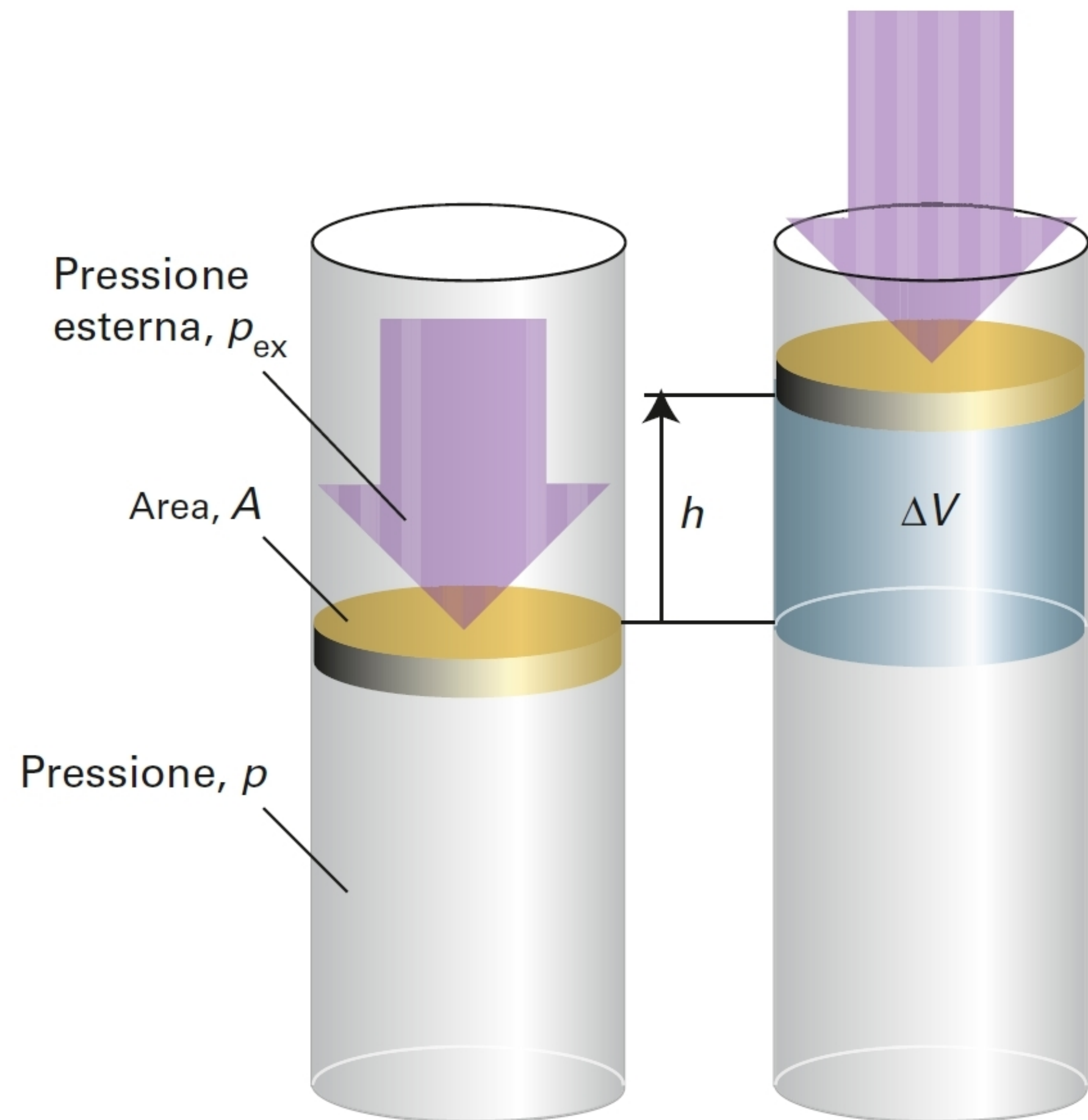


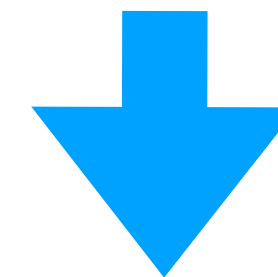
Figura 4 Il lavoro è un trasferimento di energia che causa o sfrutta un movimento uniforme di atomi nell'ambiente. Per esempio, quando un peso viene sollevato, tutti gli atomi del peso nell'ambiente (una piccola parte è mostrata ingrandita) si muovono nella stessa direzione.

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)

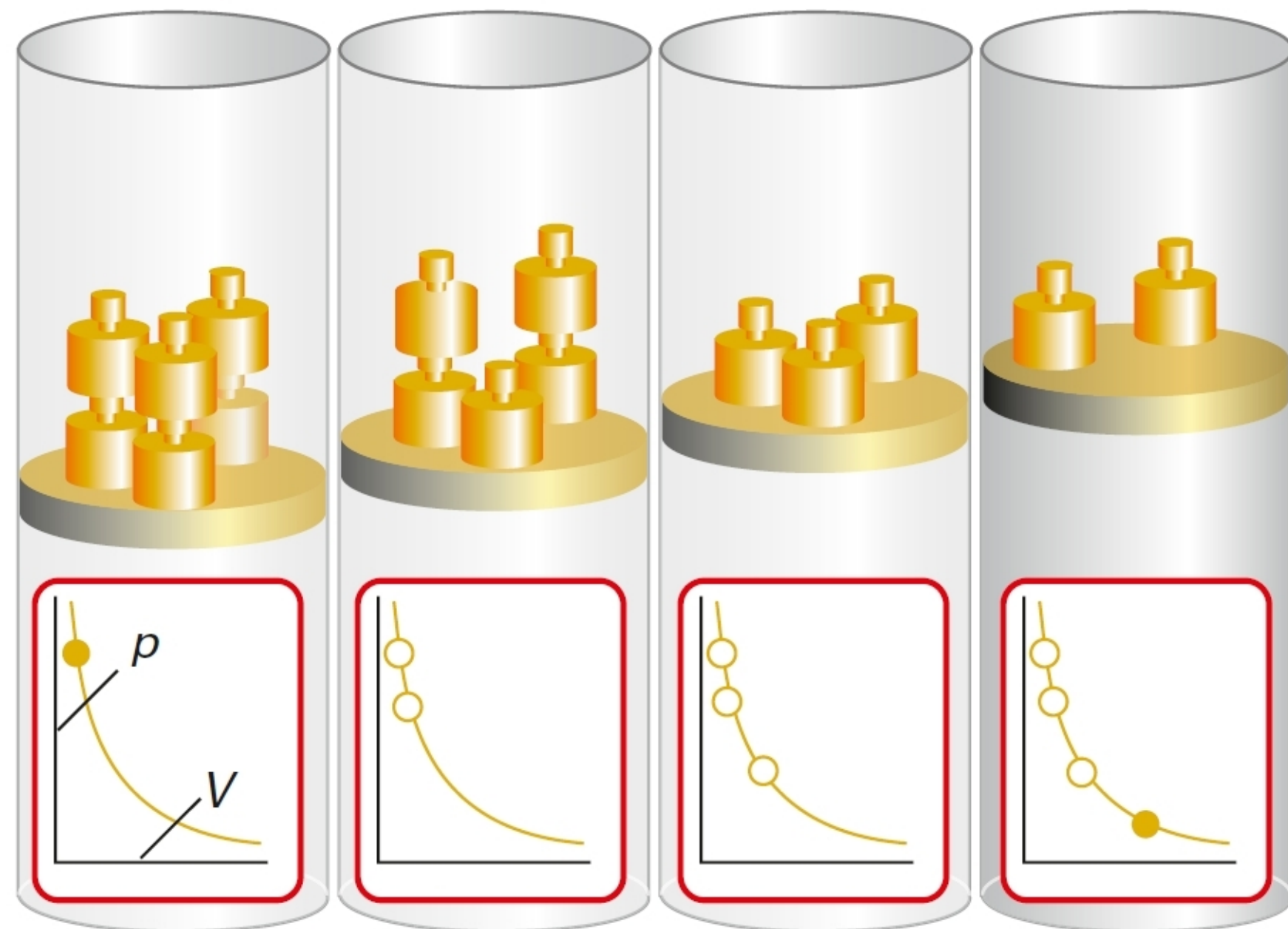
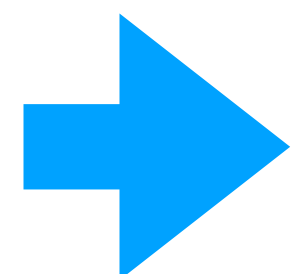


Figura 7 Per permettere a un gas di espandersi reversibilmente, la pressione esterna deve essere regolata in modo tale da eguagliare la pressione interna in ogni fase dell'espansione. Questa corrispondenza è rappresentata nella figura dalla rimozione graduale dei pesi dal pistone quando questo viene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

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



$$dw = -PdV$$

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

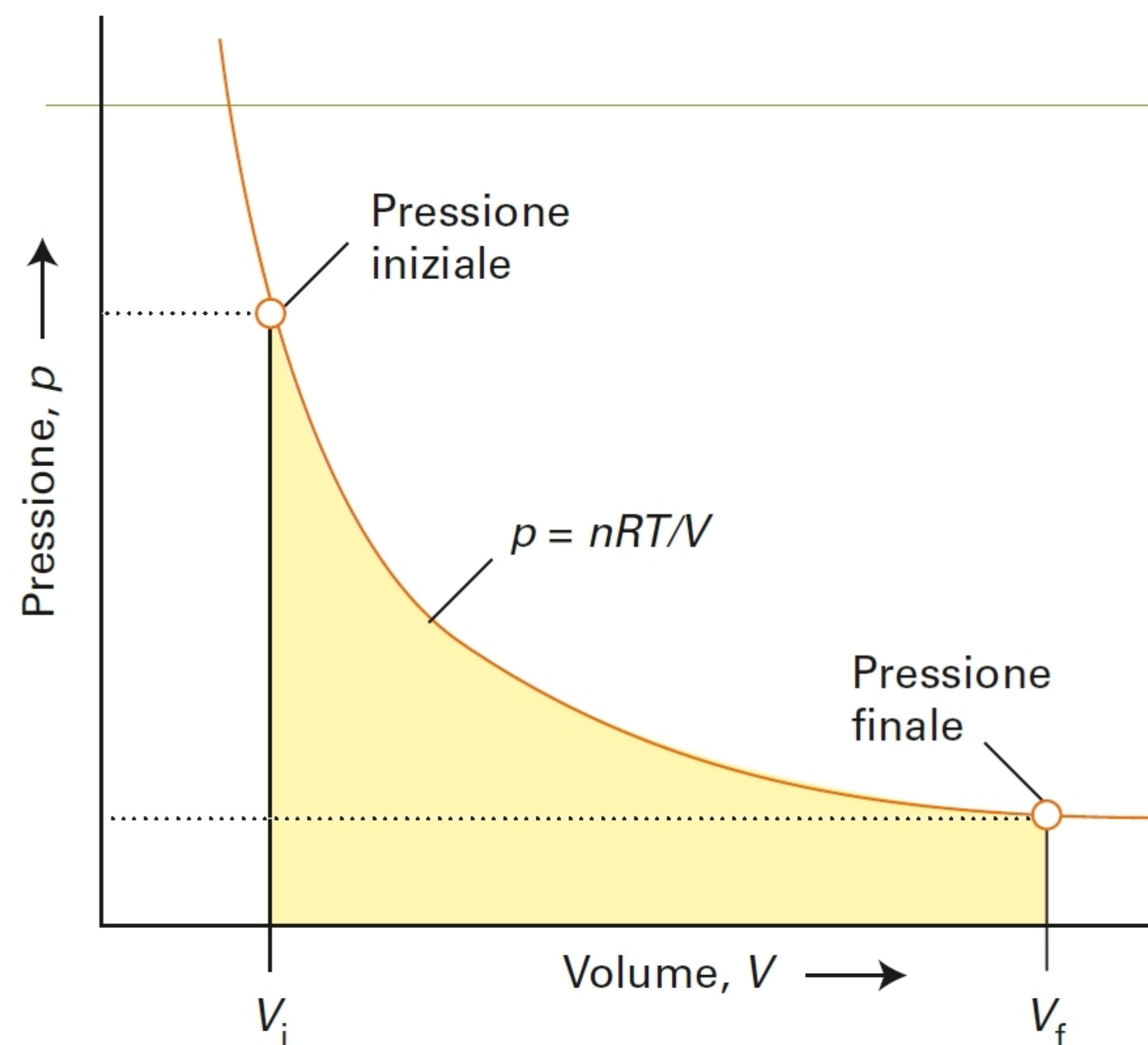


Figura 6 Il lavoro di espansione isoterma reversibile di un gas è pari all'area sottesa dalla corrispondente curva isoterma valutata tra il volume iniziale e quello finale (la zona colorata). L'isoterma mostrata qui è quella di un gas perfetto, ma la stessa relazione vale per qualsiasi gas.

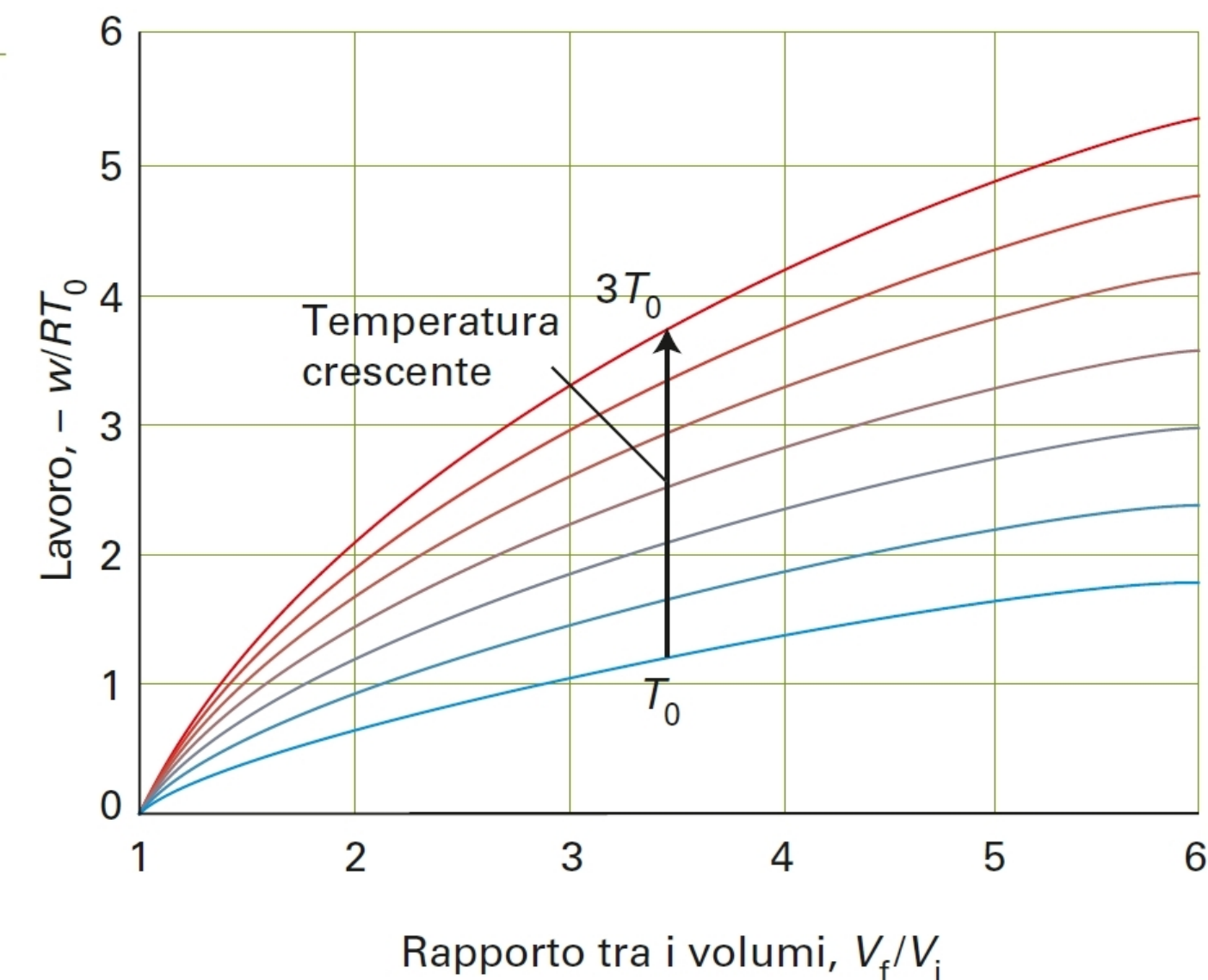


Figura 8 Il lavoro di un'espansione reversibile, isoterma, di un gas perfetto. Si noti che per una determinata variazione di volume se la quantità di gas è fissa, il lavoro è maggiore se la temperatura è più elevata. T_0 è arbitraria ma uguale per tutte le curve; il lavoro è stato calcolato in corrispondenza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

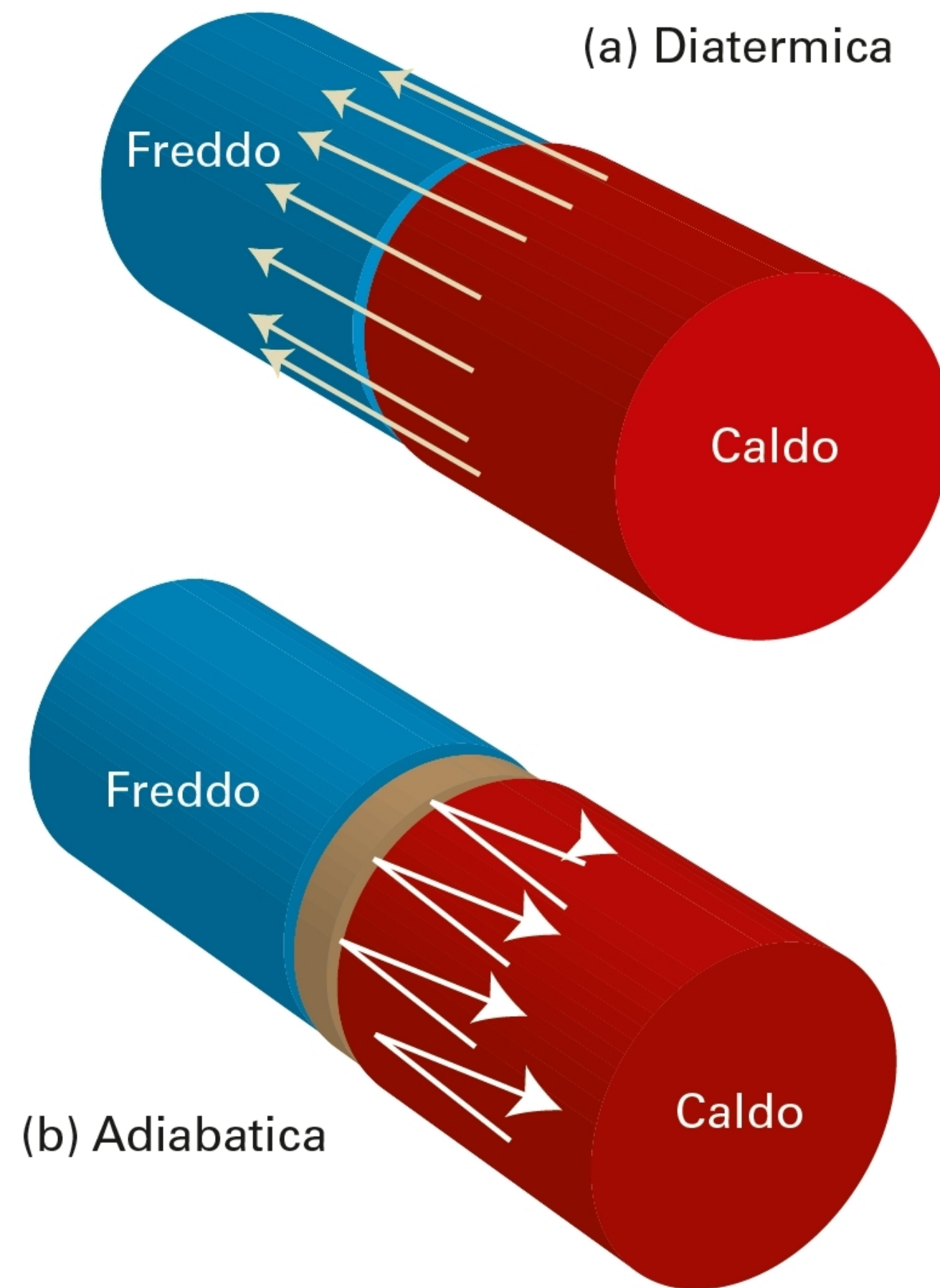


Figura 1 (a) Una parete diatermica consente il passaggio dell'energia sotto forma di calore; (b) una parete adiabatica non lo consente, anche se ai lati della parete c'è una temperatura differente.

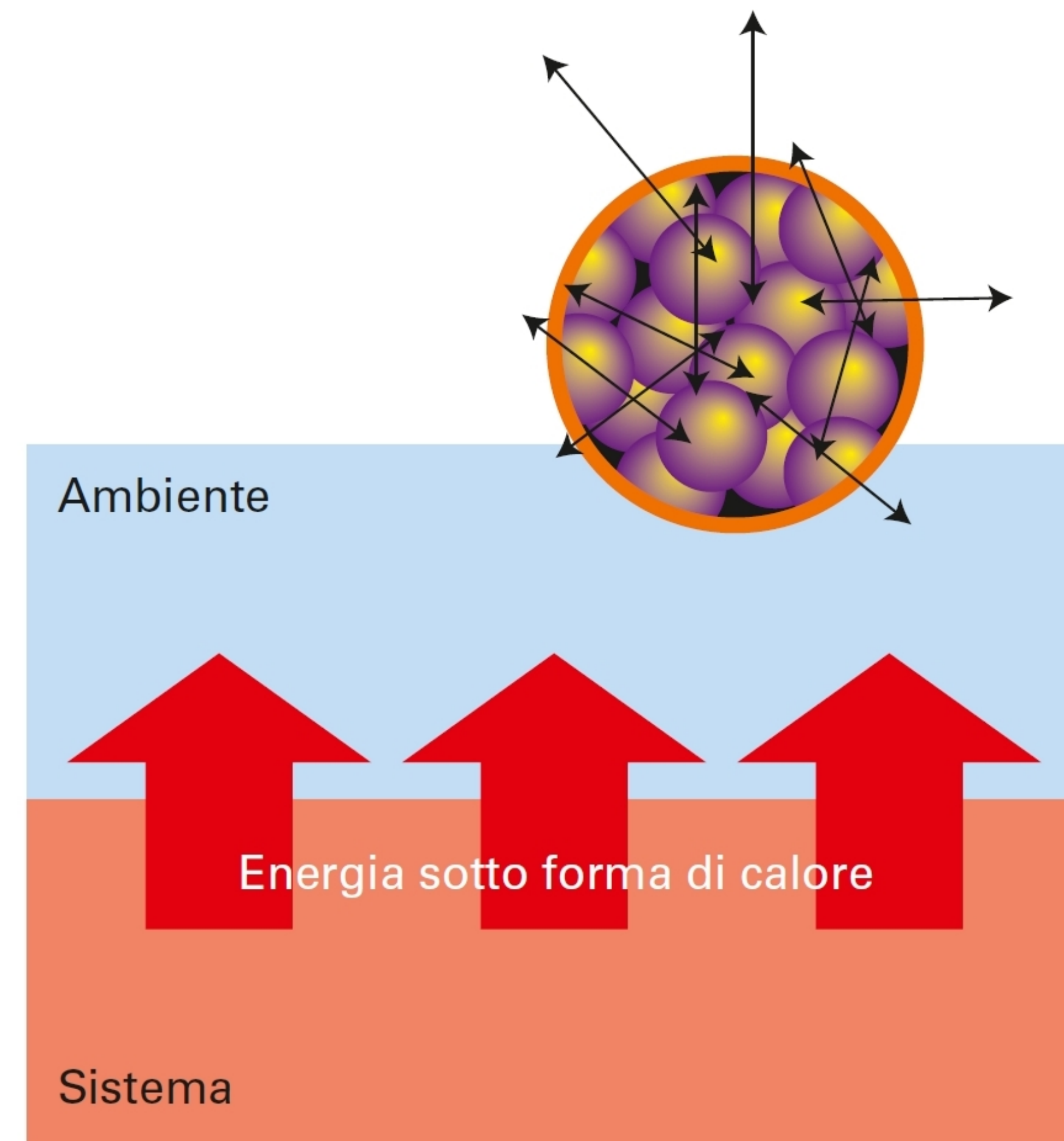


Figura 2 Il calore è il trasferimento di energia che provoca o utilizza un movimento casuale nell'ambiente. Quando l'energia lascia il sistema, genera un movimento casuale nell'ambiente (mostrato ingrandito).

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 ₂ O(s)	2,03	37
H ₂ O(l)	4,18	75,29
H ₂ O(g)	2,01	33,58
Aria	1,01	29
Benzene, C ₆ H ₆ (l)	1,05	136,1
Etanolo, C ₂ H ₅ 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

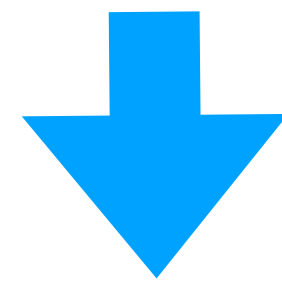
Energia interna U

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

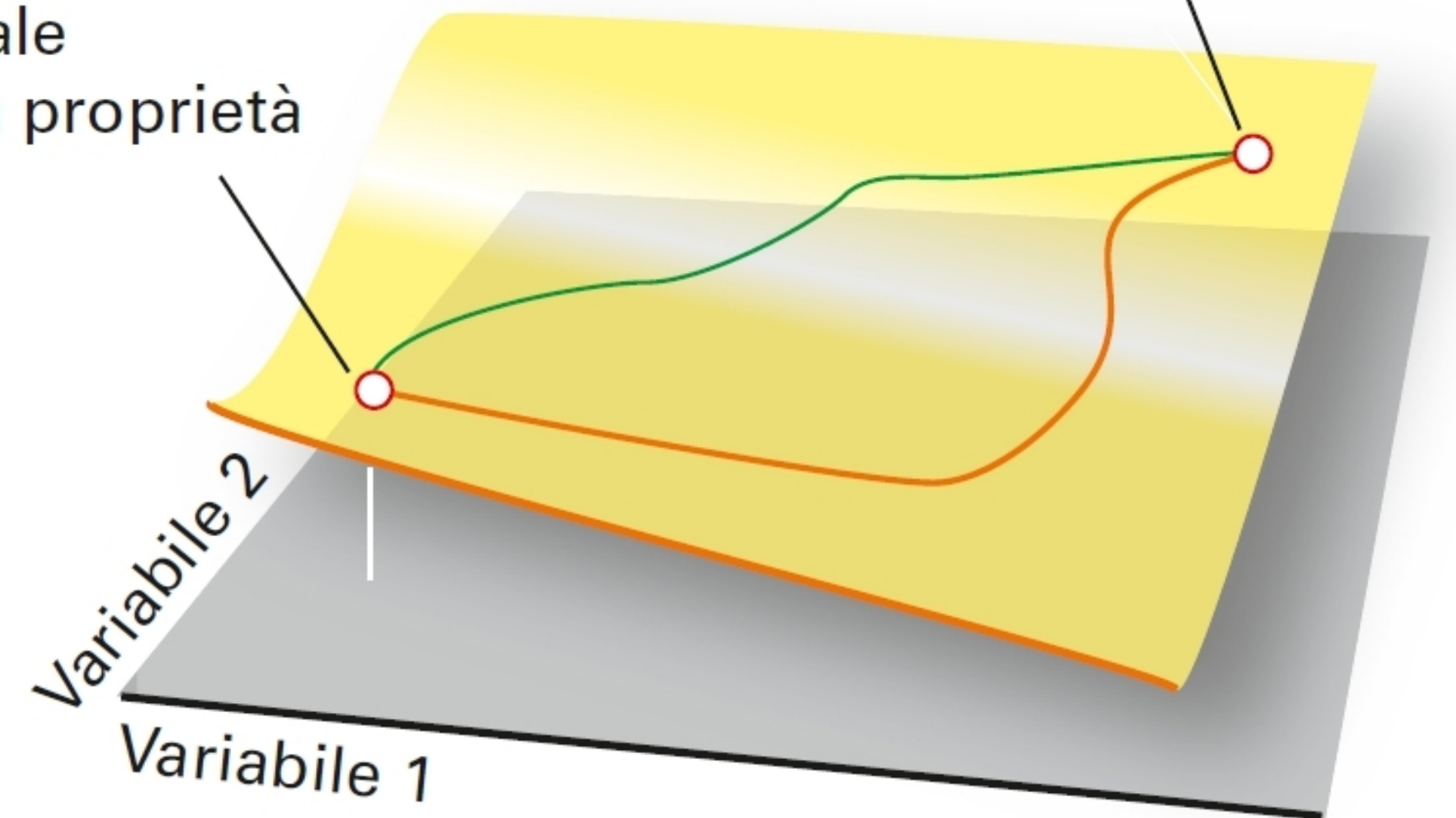


U indipendente dal volume

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)

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

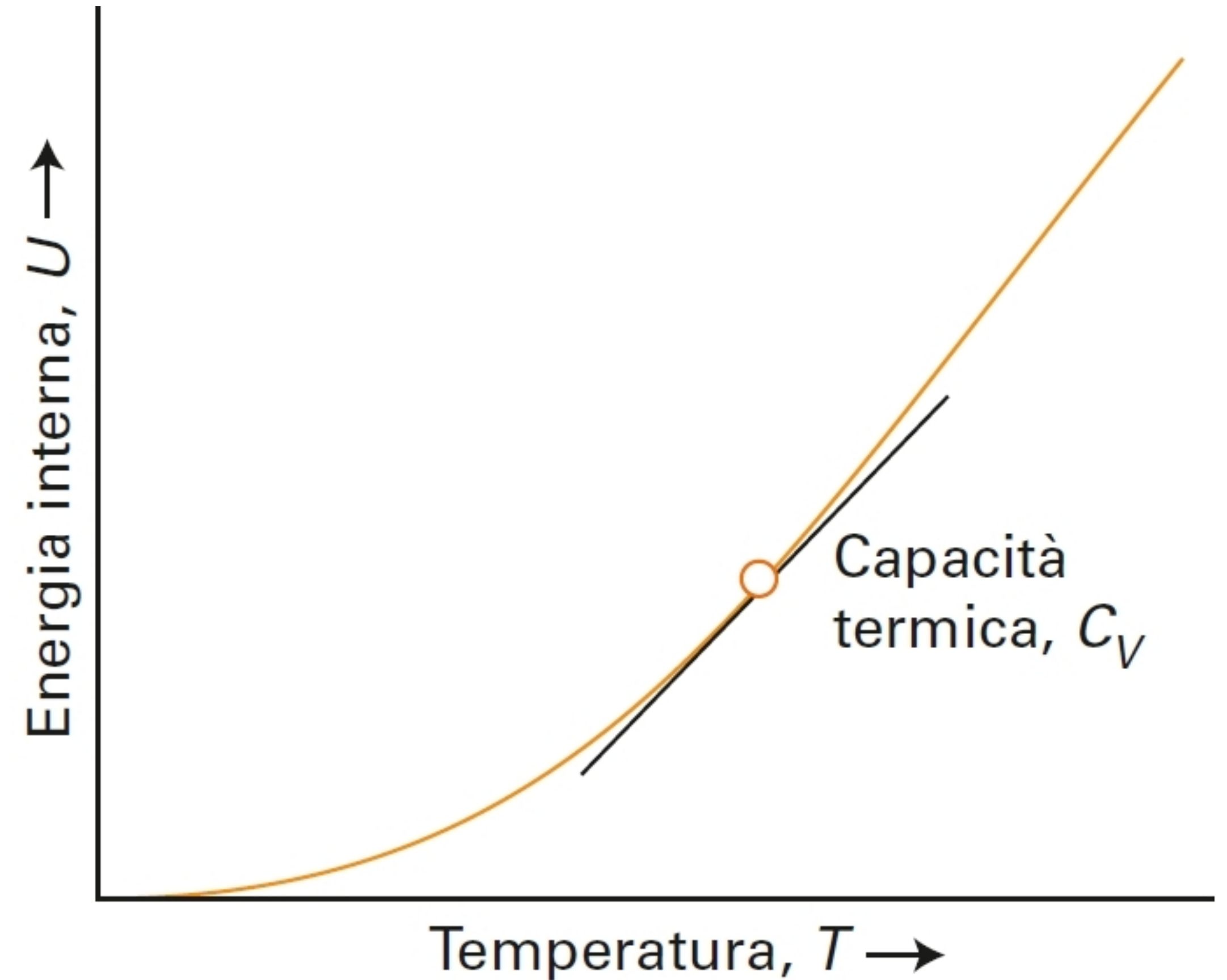
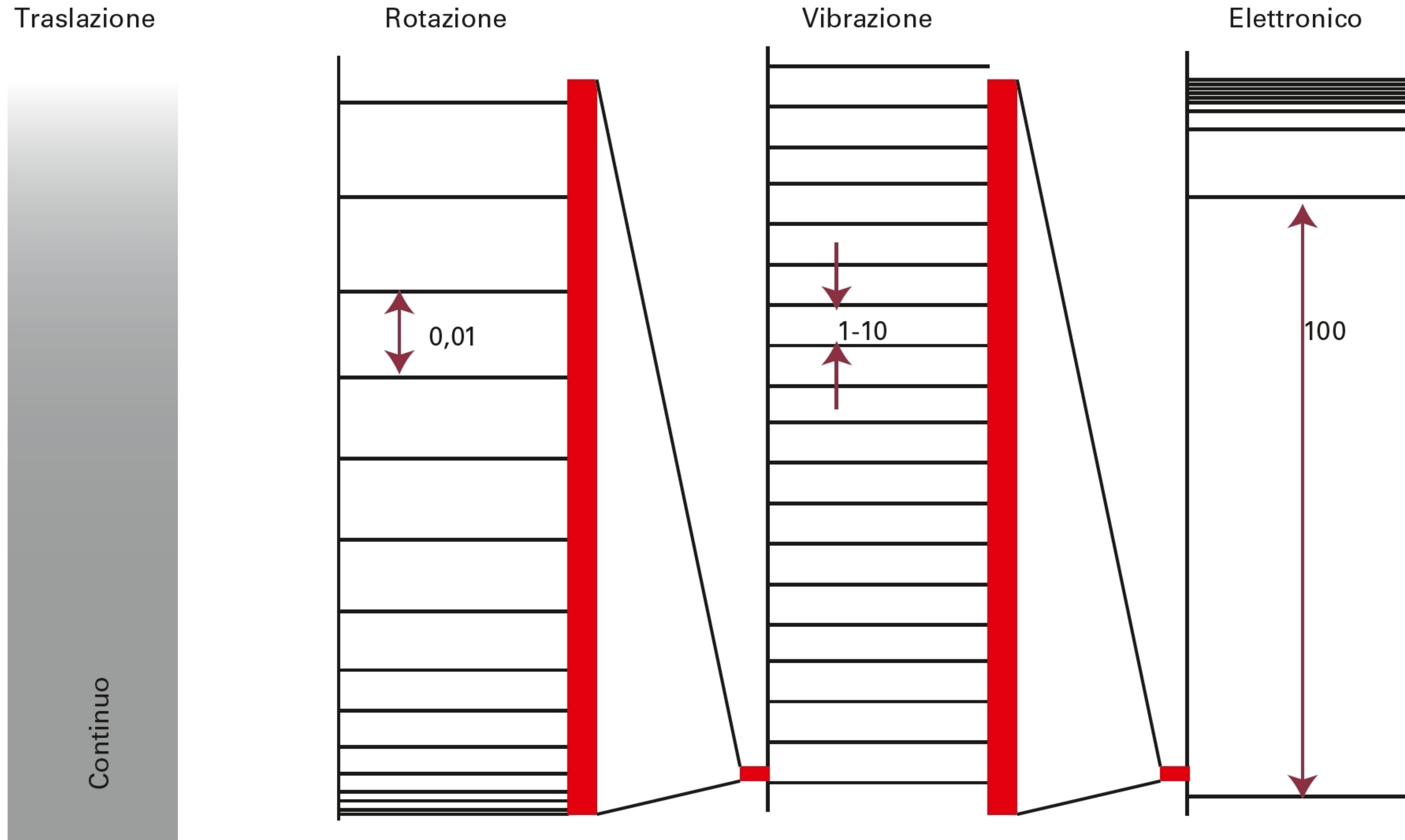


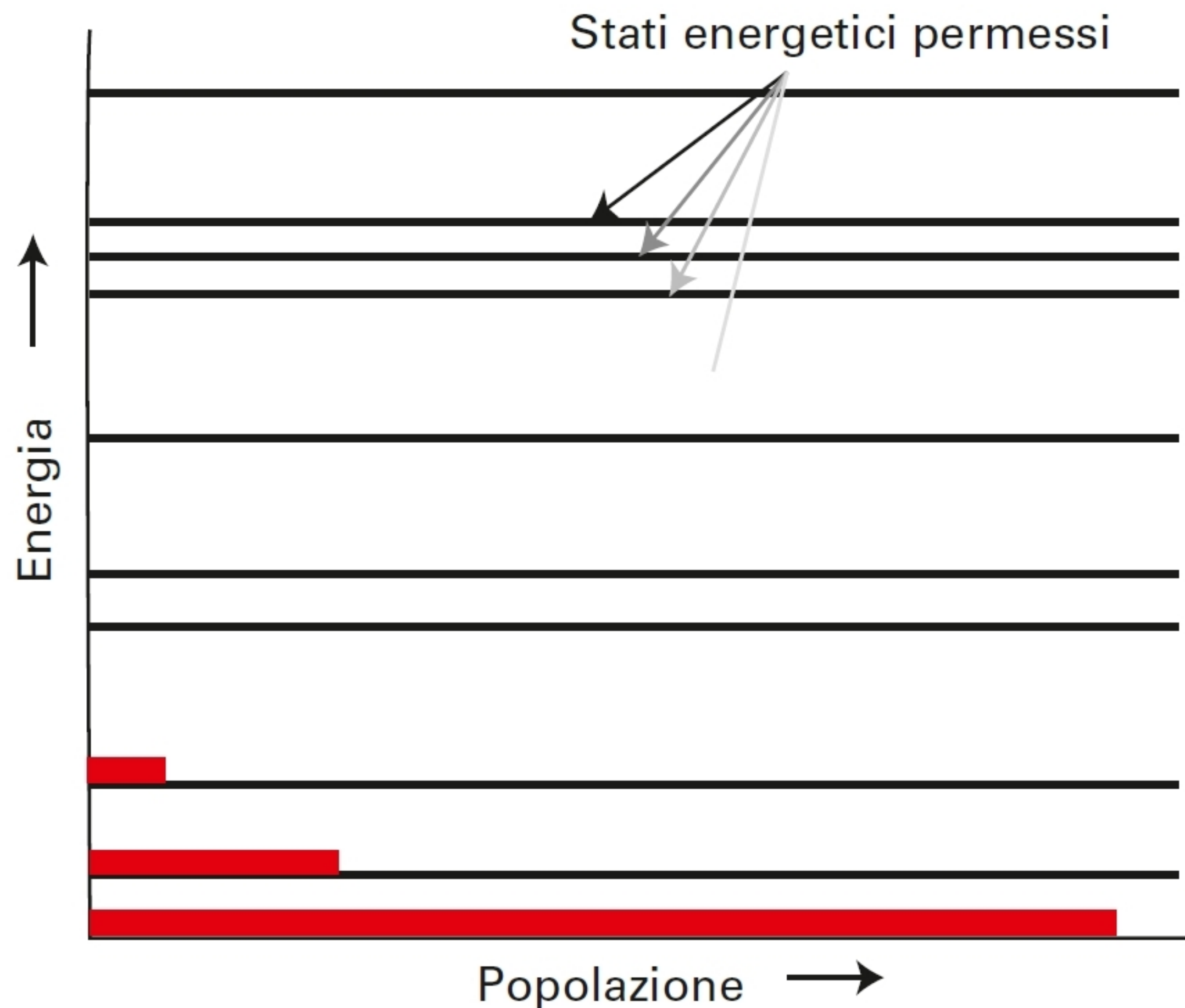
Figura 3 La capacità termica a volume costante è la pendenza di una curva che mostra come l'energia interna vari con la temperatura. La pendenza, e quindi la capacità termica, può essere differente a temperature diverse.

Energia interna e struttura microscopica

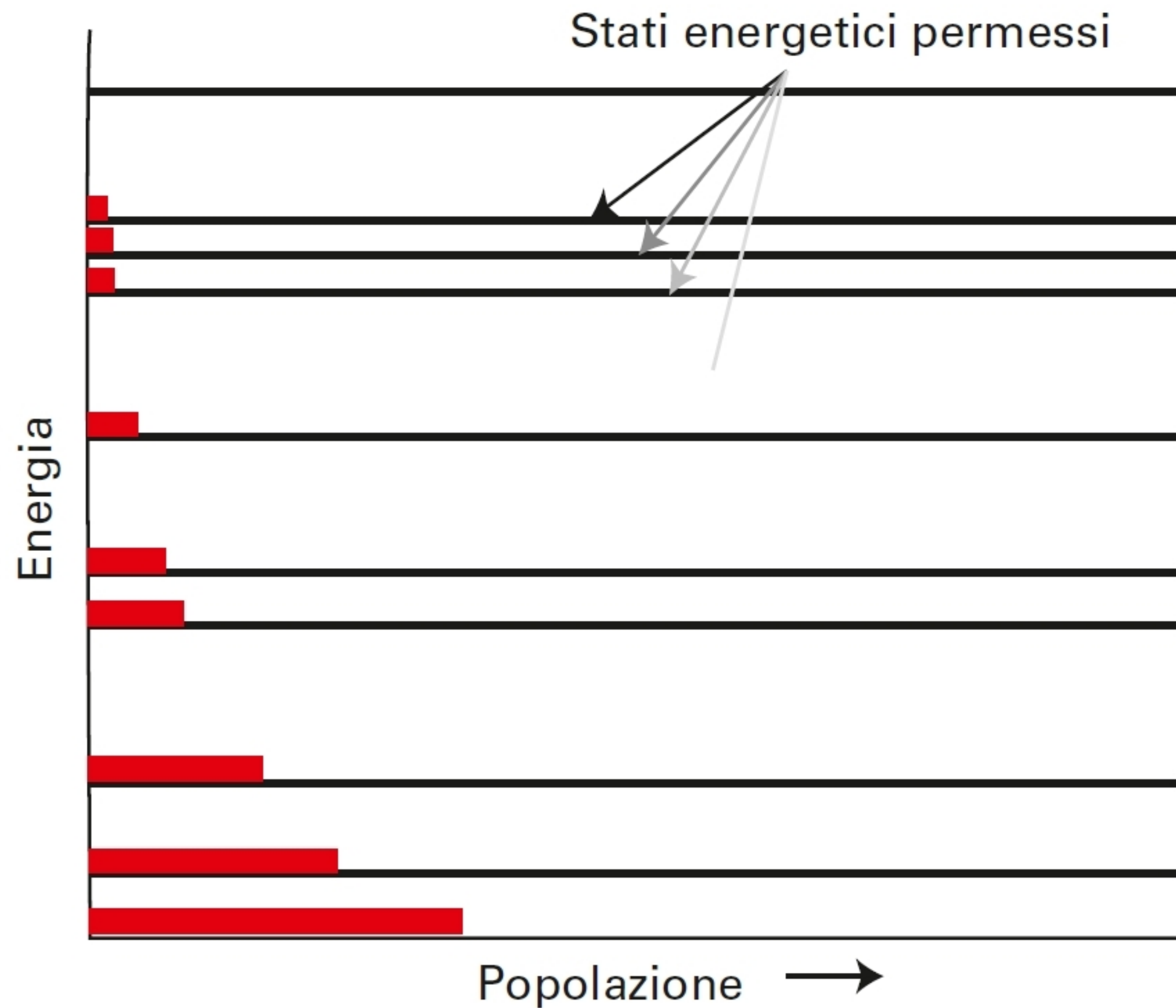


Le separazioni dei livelli energetici tipiche del moto traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronico. Vengono visualizzate solamente le dimensioni relative delle separazioni di energia.

Energia interna e struttura microscopica



(a) Bassa temperatura

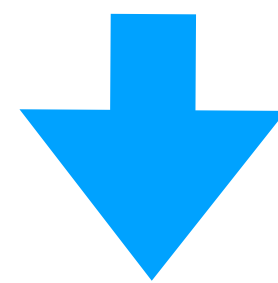


(b) Alta temperatura

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.

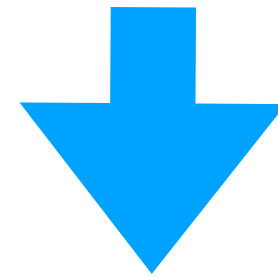
Teorema di equipartizione dell'energia

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



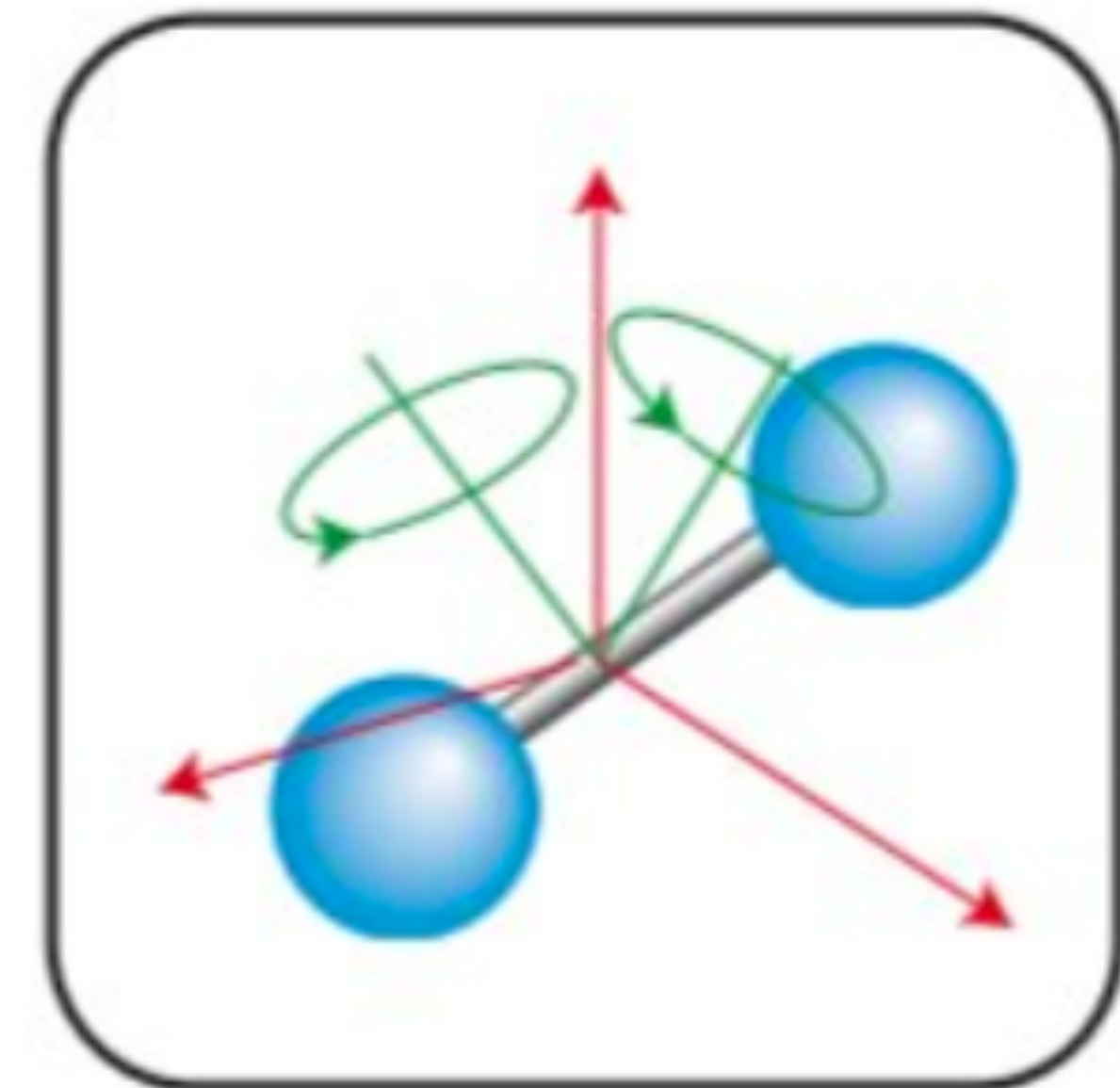
$$kT \gg \Delta\epsilon$$

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

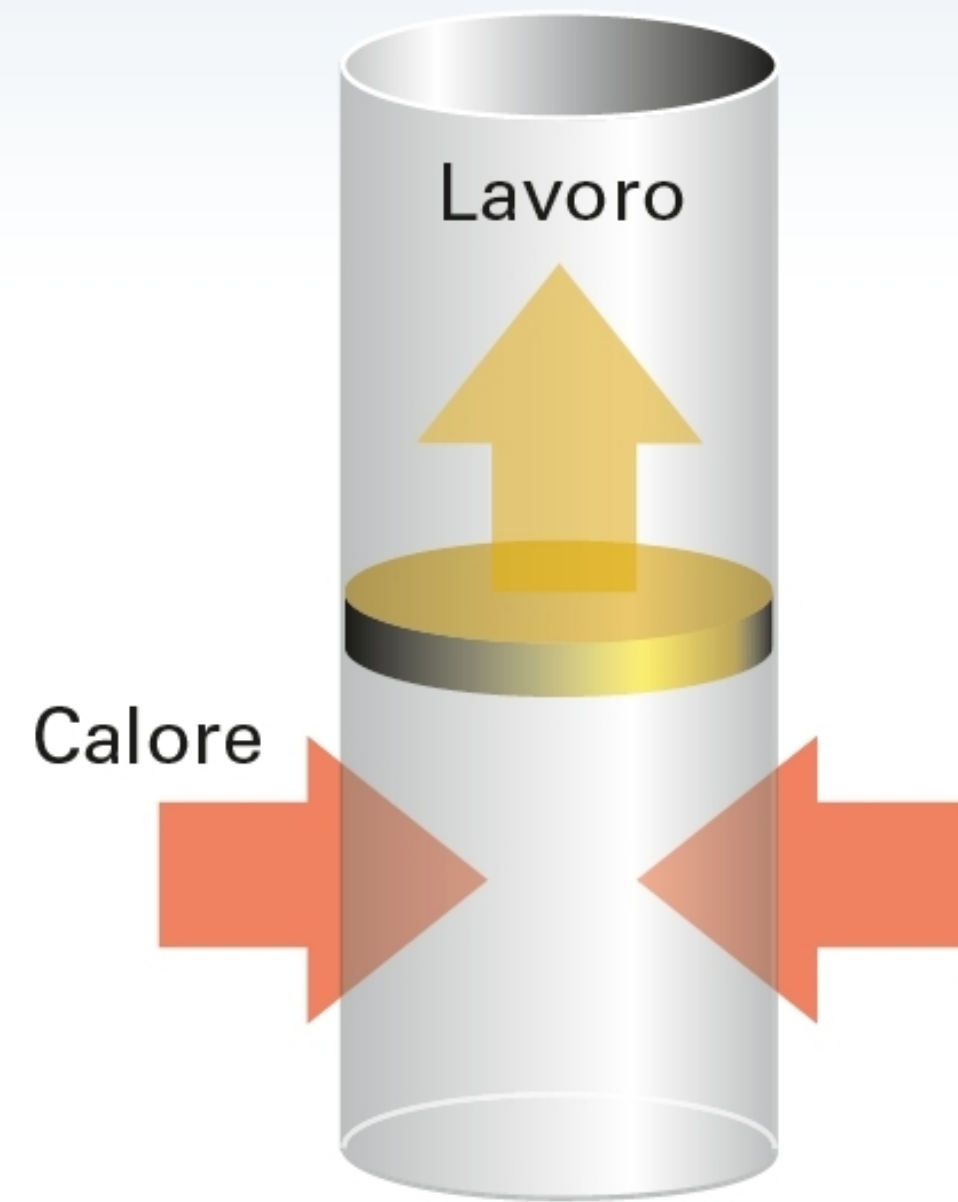


Figura 1 La variazione di energia interna di un sistema che è libero di espandersi o di contrarsi non è pari all'energia fornita sotto forma di calore, perché una certa parte dell'energia può sfuggire nell'ambiente come lavoro. Tuttavia, la variazione di entalpia del sistema in queste condizioni è pari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

Esempio: decomposizione termica di 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 non espansivo $\Delta H = q$

Reazione endotermica $q > 0$ $\Delta H > 0$

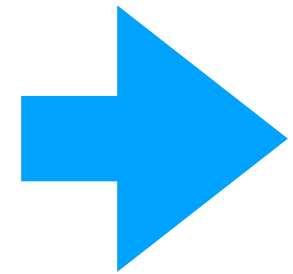
Reazione esotermica $q < 0$ $\Delta H < 0$

Entalpia

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

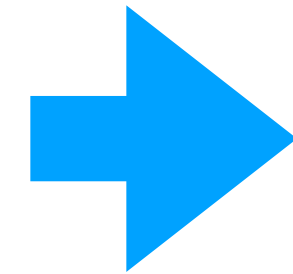
$$V_m = \frac{V}{n}$$

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



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 $\rightarrow H_m \sim U_m$

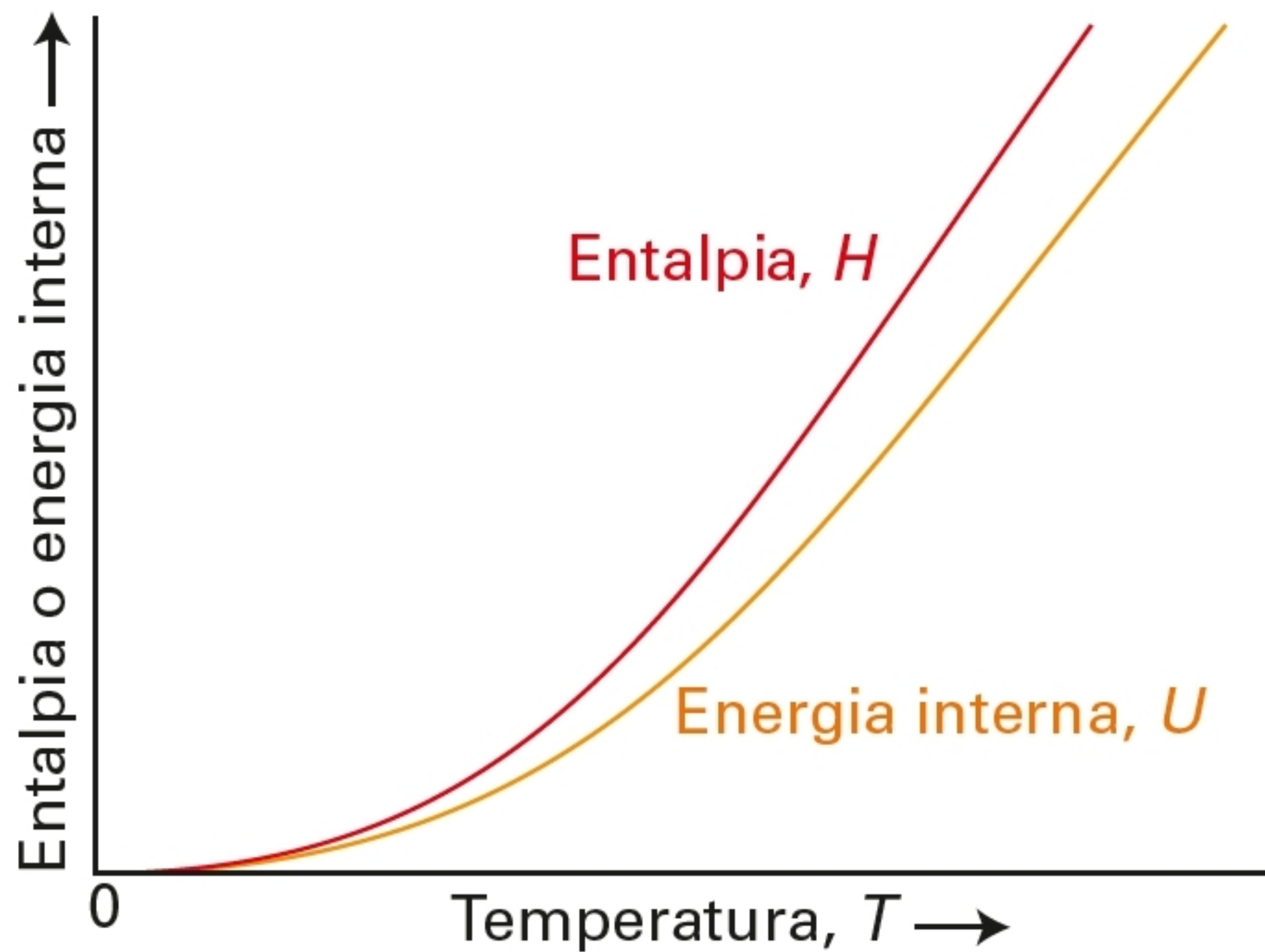


Figura 2 L'entalpia di un sistema aumenta quando la sua temperatura cresce. Si noti che l'entalpia è sempre maggiore dell'energia interna del sistema, e che questa differenza aumenta con la temperatura.

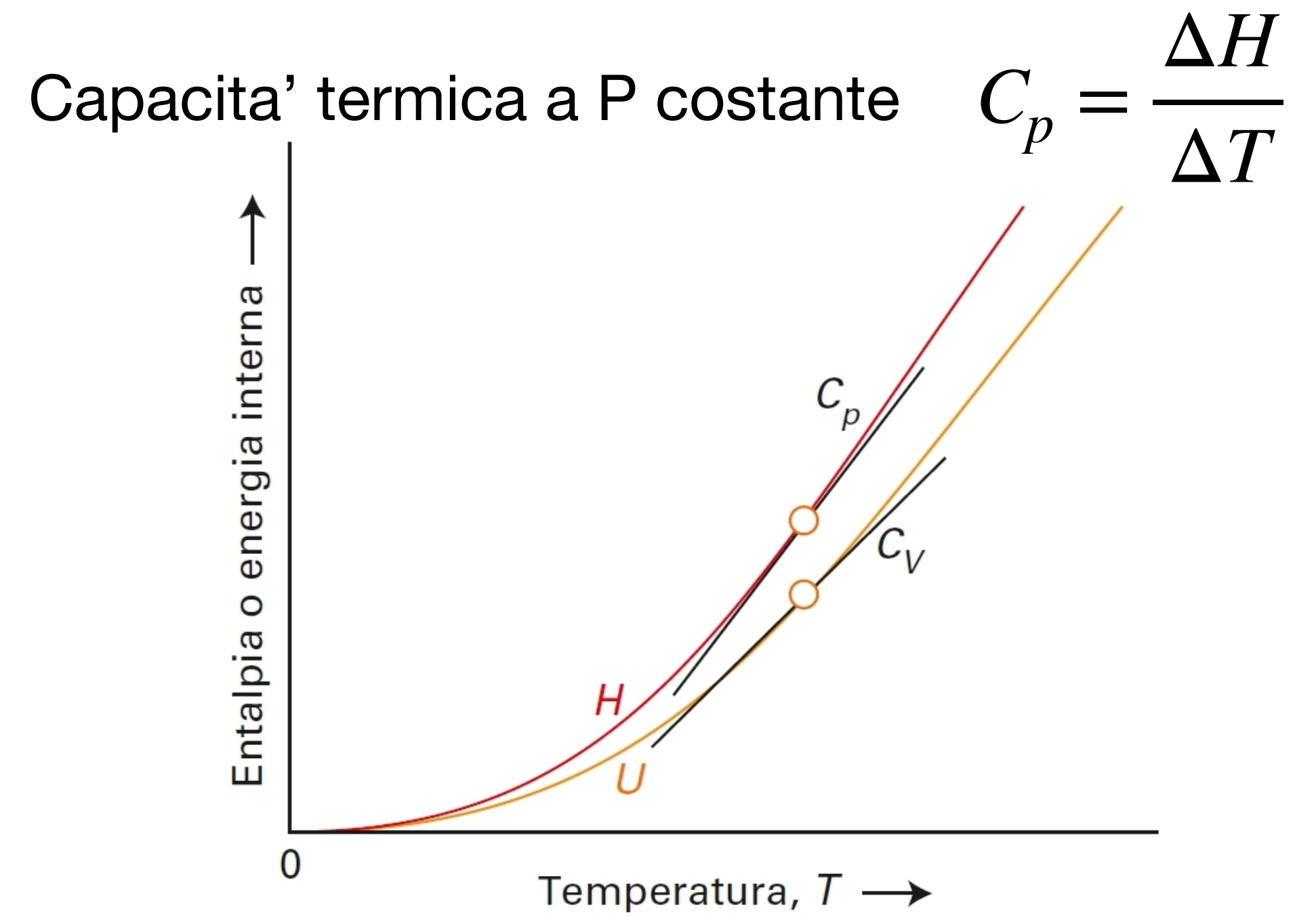


Figura 3 La capacità termica a pressione costante è la pendenza della curva che rappresenta come l'entalpia vari con la temperatura; la capacità termica a volume costante è la pendenza della corrispondente curva dell'energia interna. Si noti che (in generale) la capacità termica varia con la temperatura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

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