

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

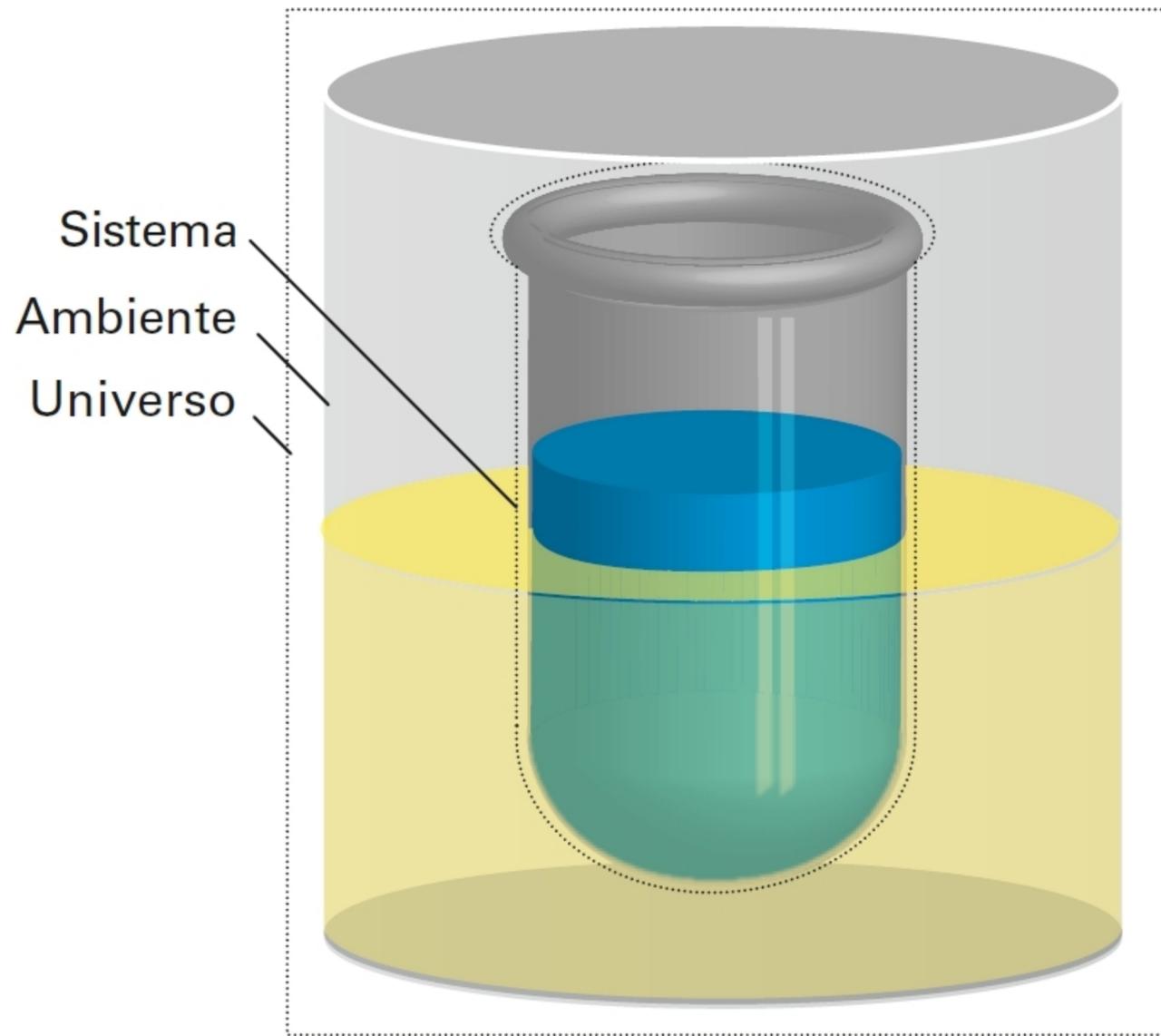


Figura 1 Il campione è il sistema di interesse, il resto del mondo è l'ambiente. L'ambiente è il luogo dove vengono fatte le osservazioni circa il sistema. Spesso può essere modellizzato, come in questo caso, tramite un grande bagno d'acqua. L'"universo" in termodinamica è composto dal sistema e dall'ambiente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

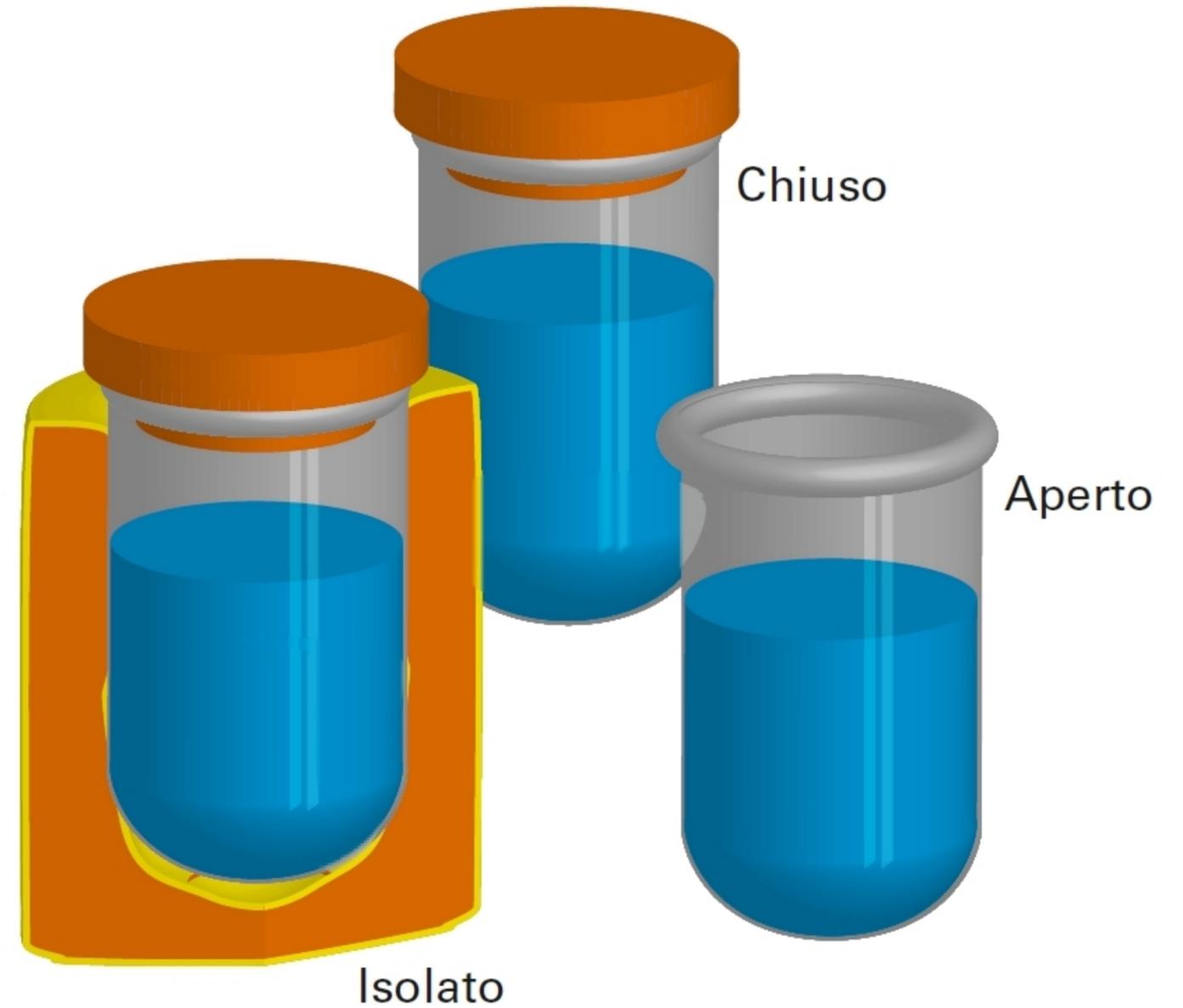


Figura 2 Un sistema è *aperto* se può scambiare energia e materia con il suo ambiente, *chiuso* se può scambiare energia, ma non materia e *isolato* se non può scambiare né energia né materia.

Lavoro

Energia scambiata tra sistema ed ambiente attraverso il lavoro

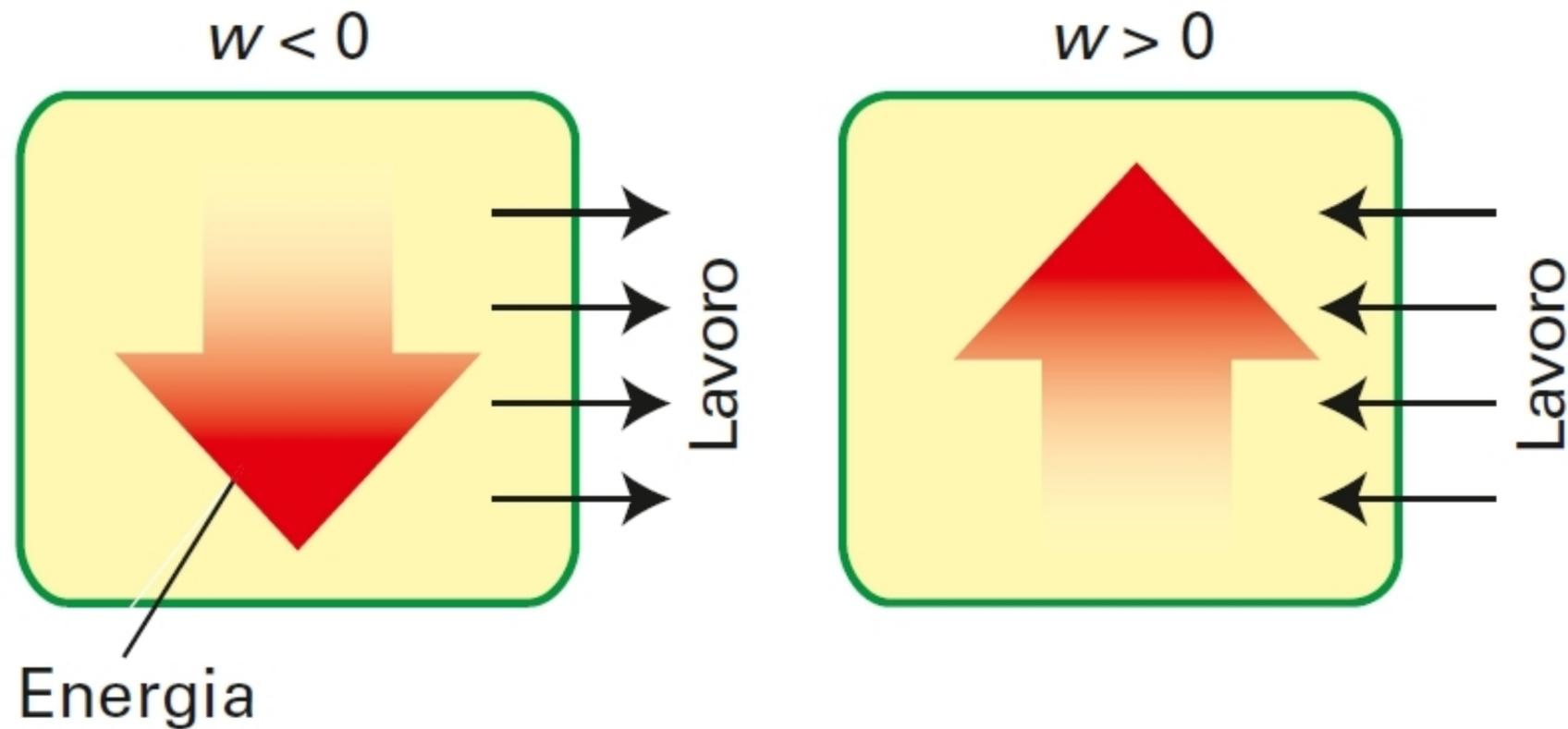


Figura 3 La convenzione dei segni in termodinamica: w è negativo se l'energia lascia il sistema come lavoro, ma positivo se l'energia invece entra nel sistema.

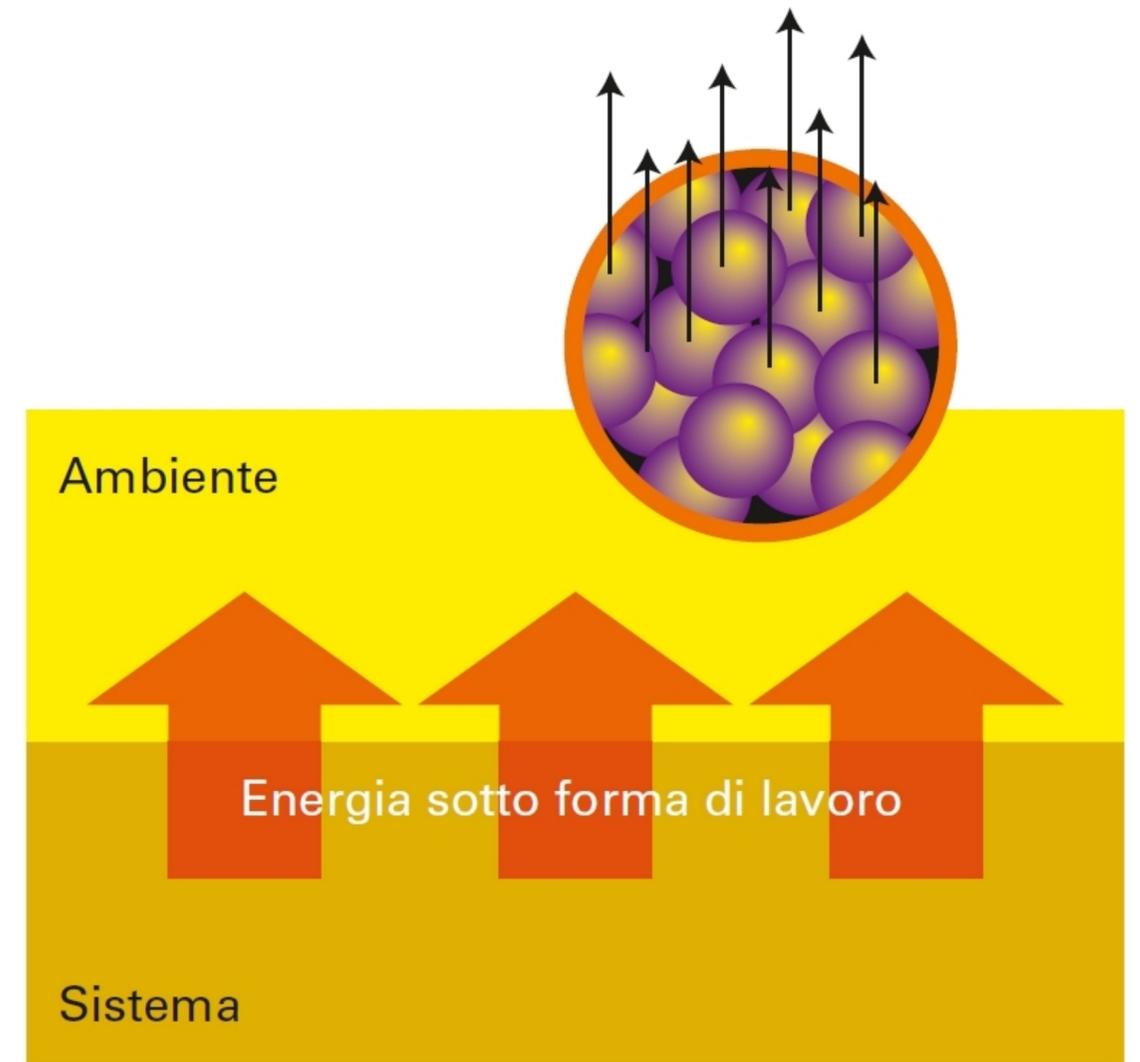
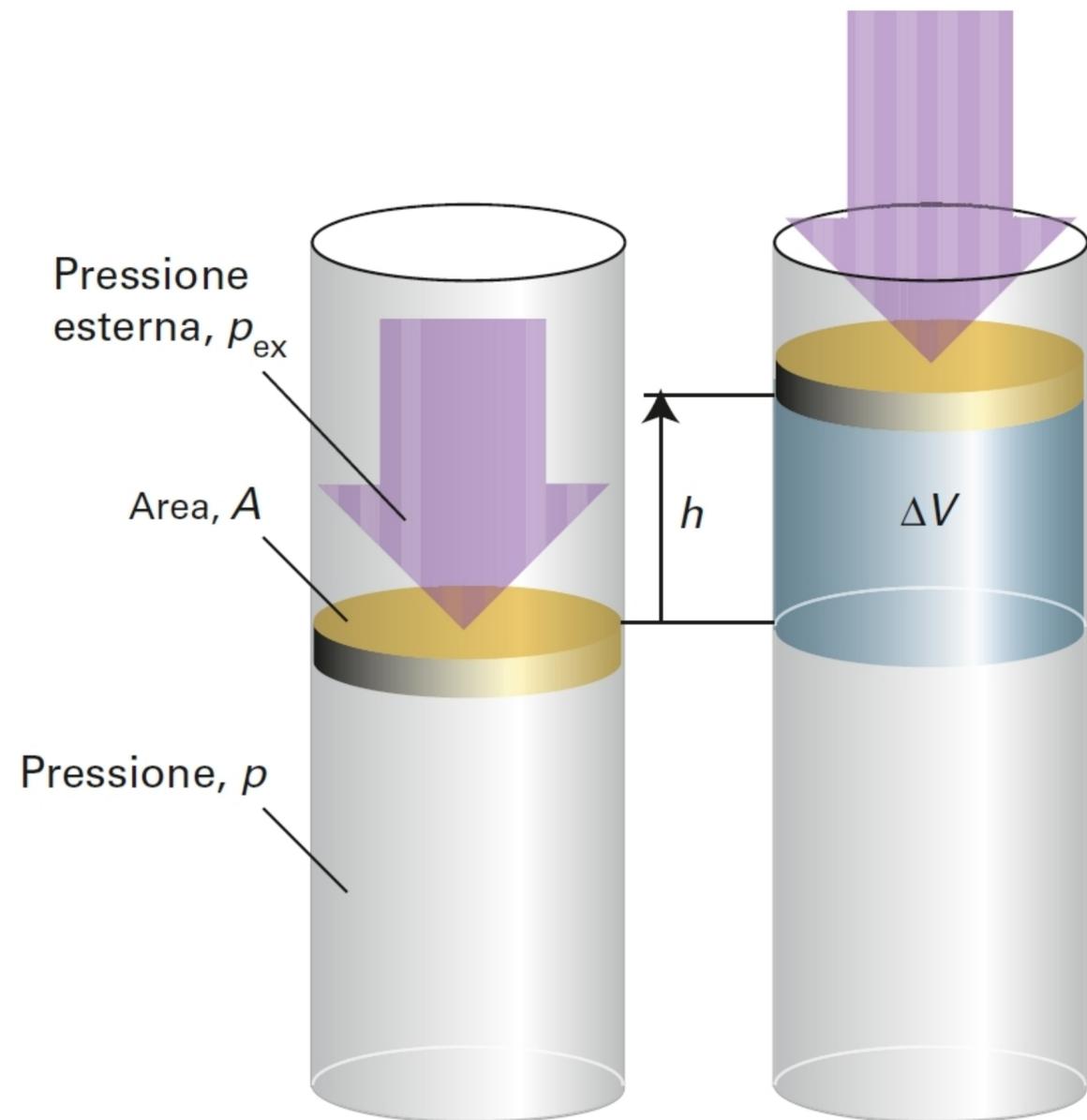


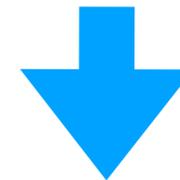
Figura 4 Il lavoro è un trasferimento di energia che causa o sfrutta un movimento uniforme di atomi nell'ambiente. Per esempio, quando un peso viene sollevato, tutti gli atomi del peso nell'ambiente (una piccola parte è mostrata ingrandita) si muovono nella stessa direzione.

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)

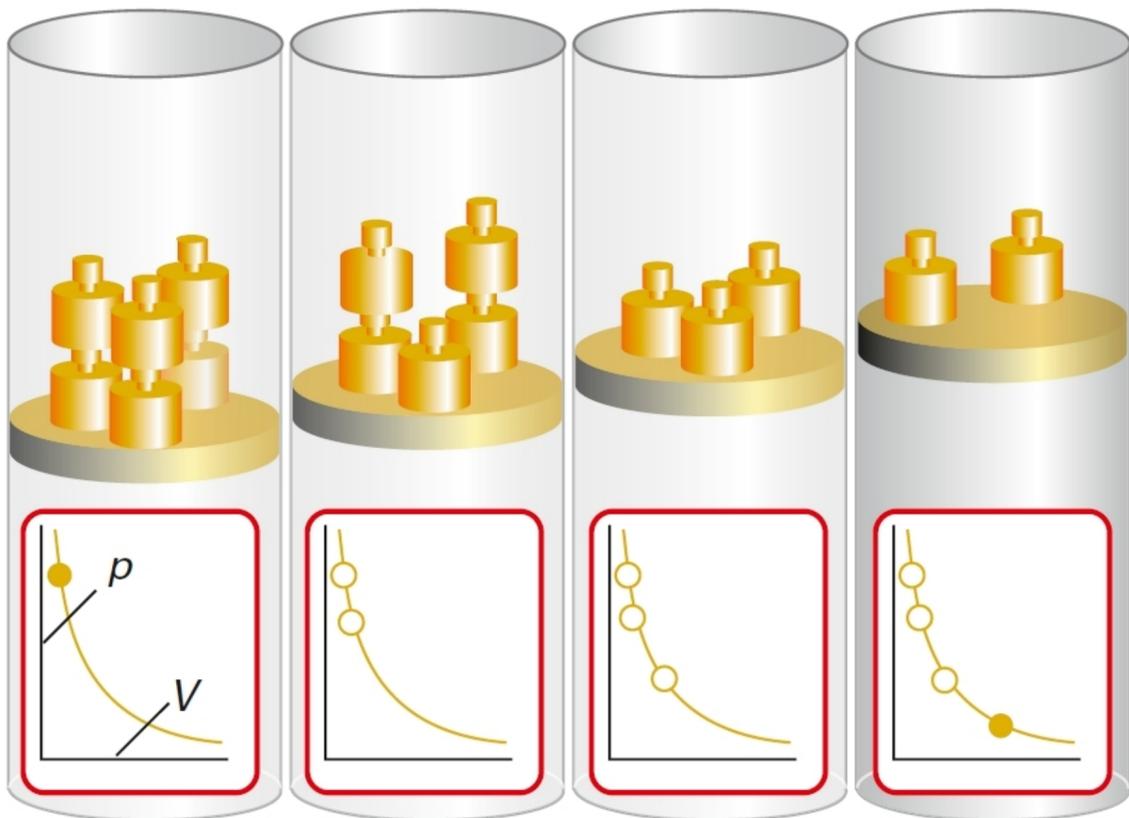
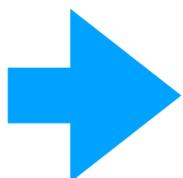


Figura 7 Per permettere a un gas di espandersi reversibilmente, la pressione esterna deve essere regolata in modo tale da eguagliare la pressione interna in ogni fase dell'espansione. Questa corrispondenza è rappresentata nella figura dalla rimozione graduale dei pesi dal pistone quando questo viene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

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



$$dw = -PdV$$

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

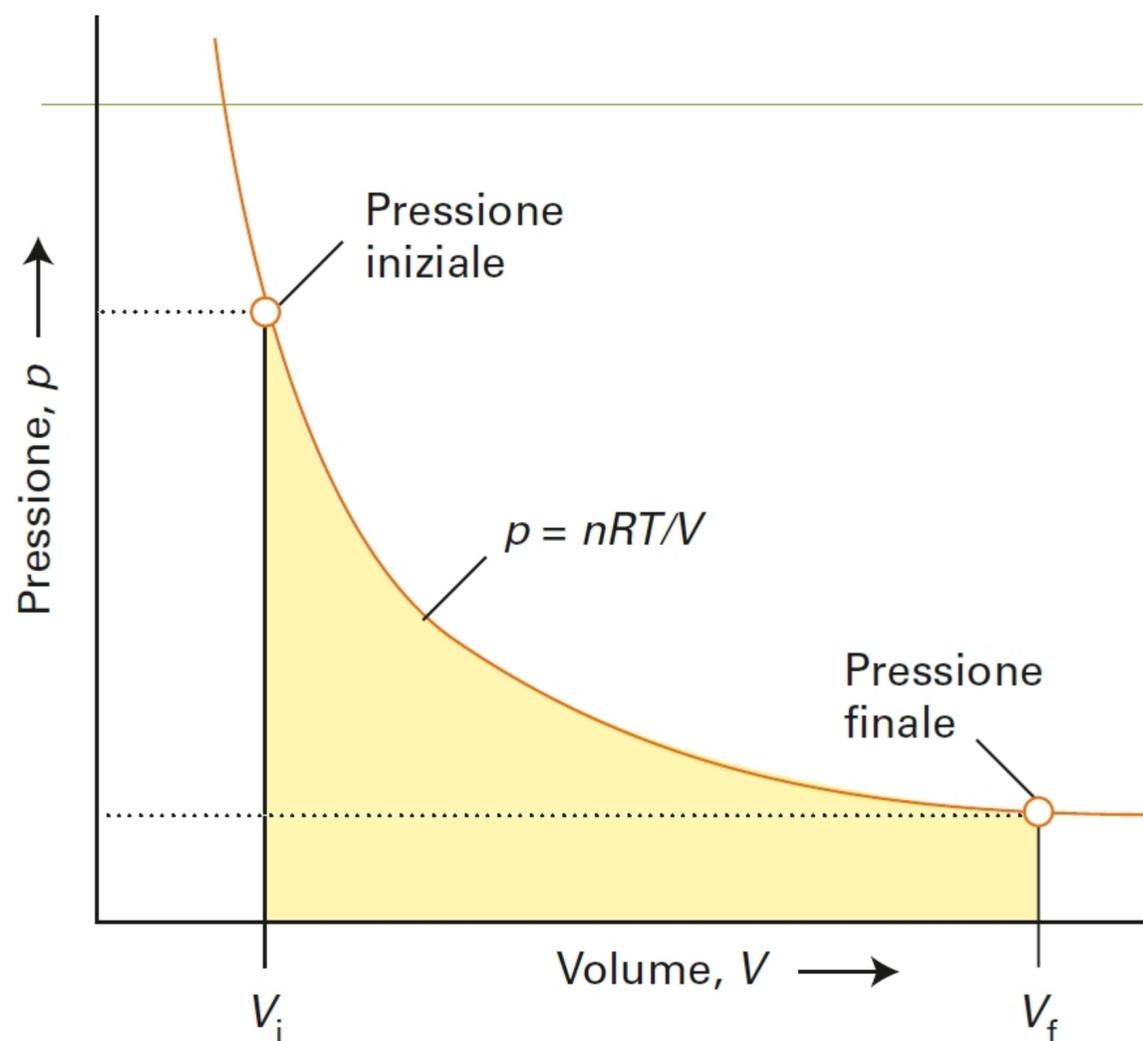


Figura 6 Il lavoro di espansione isoterma reversibile di un gas è pari all'area sottesa dalla corrispondente curva isoterma valutata tra il volume iniziale e quello finale (la zona colorata). L'isoterma mostrata qui è quella di un gas perfetto, ma la stessa relazione vale per qualsiasi gas.

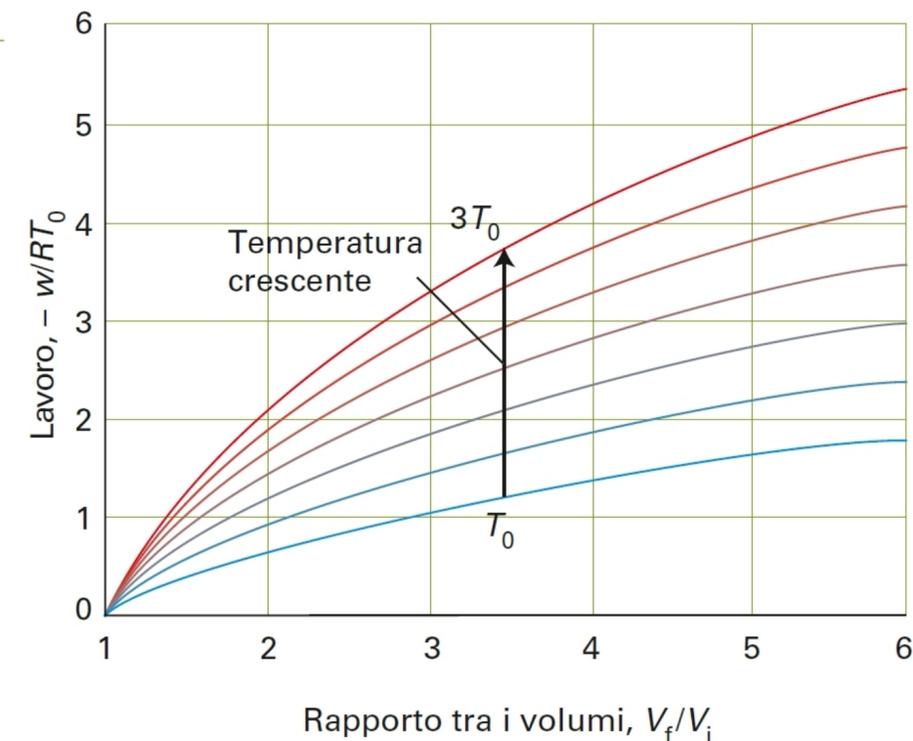


Figura 8 Il lavoro di un'espansione reversibile, isoterma, di un gas perfetto. Si noti che per una determinata variazione di volume se la quantità di gas è fissa, il lavoro è maggiore se la temperatura è più elevata. T_0 è arbitraria ma uguale per tutte le curve; il lavoro è stato calcolato in corrispondenza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

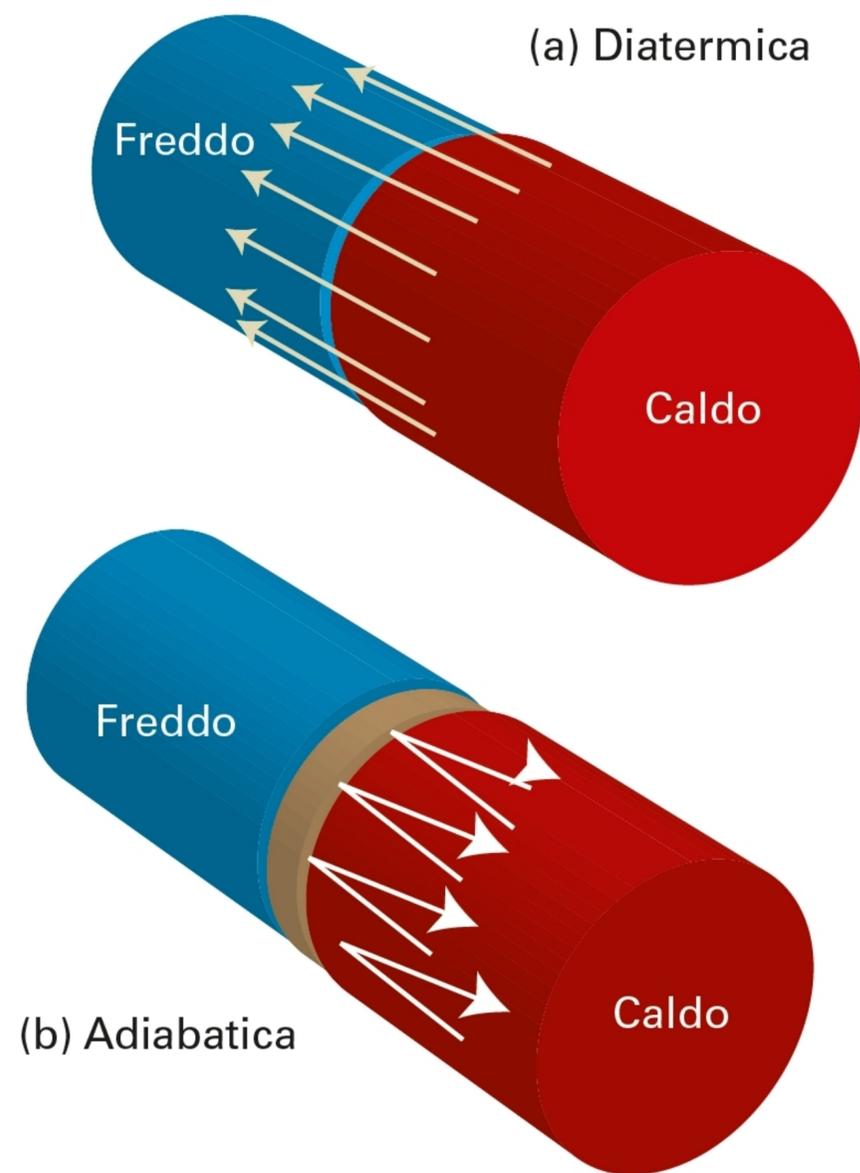


Figura 1 (a) Una parete diatermica consente il passaggio dell'energia sotto forma di calore; (b) una parete adiabatica non lo consente, anche se ai lati della parete c'è una temperatura differente.

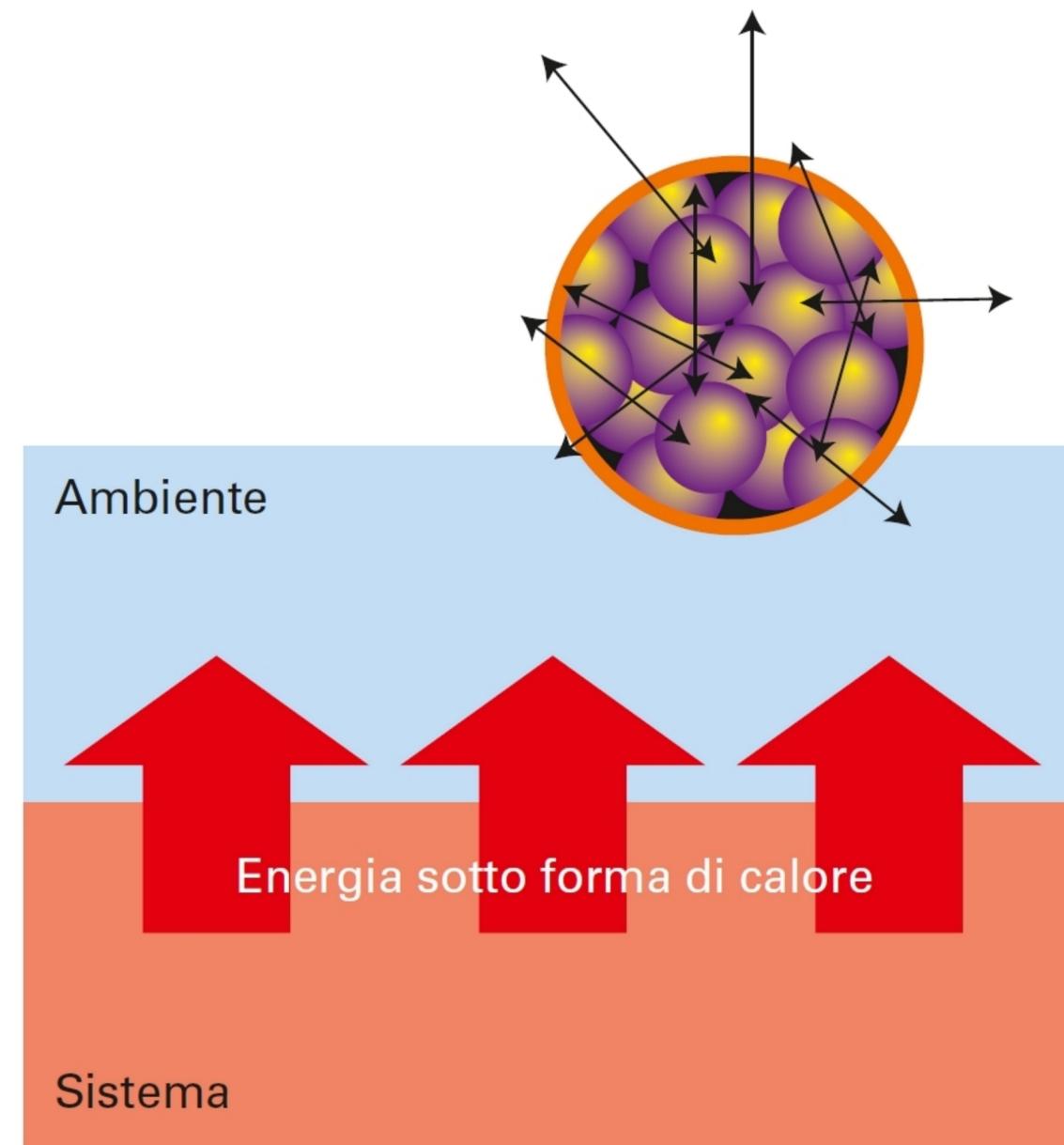


Figura 2 Il calore è il trasferimento di energia che provoca o utilizza un movimento casuale nell'ambiente. Quando l'energia lascia il sistema, genera un movimento casuale nell'ambiente (mostrato ingrandito).

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

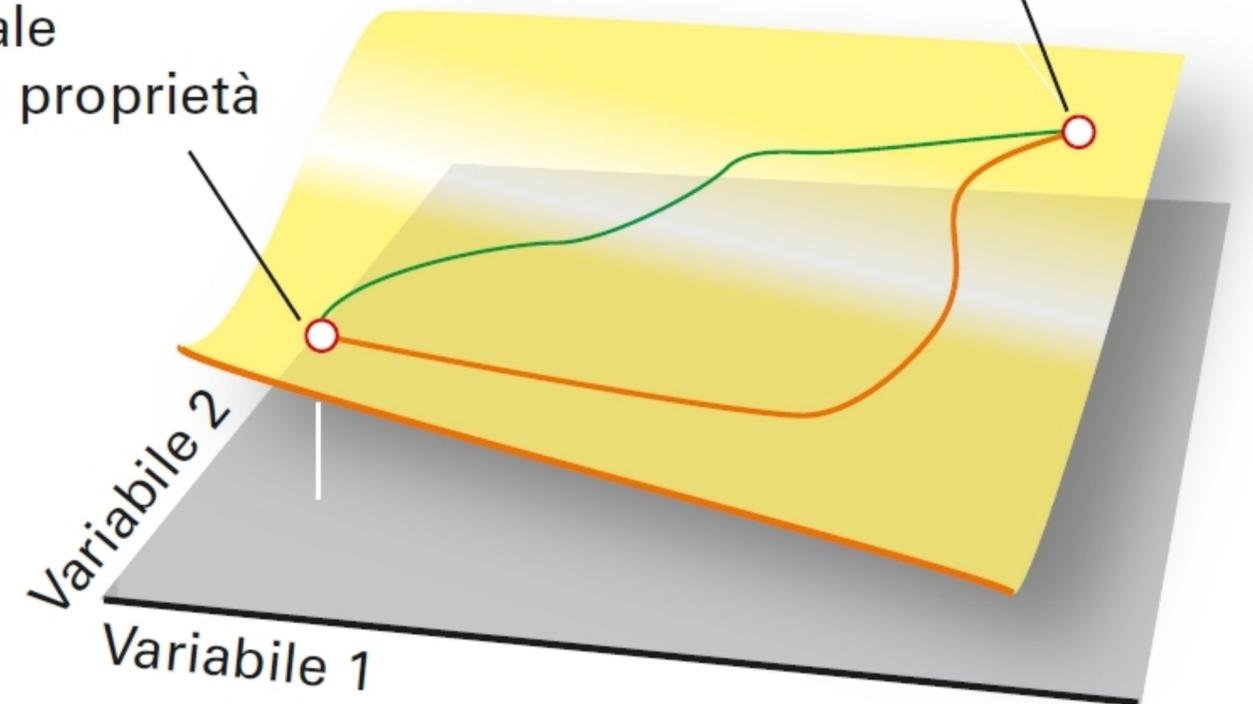


U indipendente dal volume

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)

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

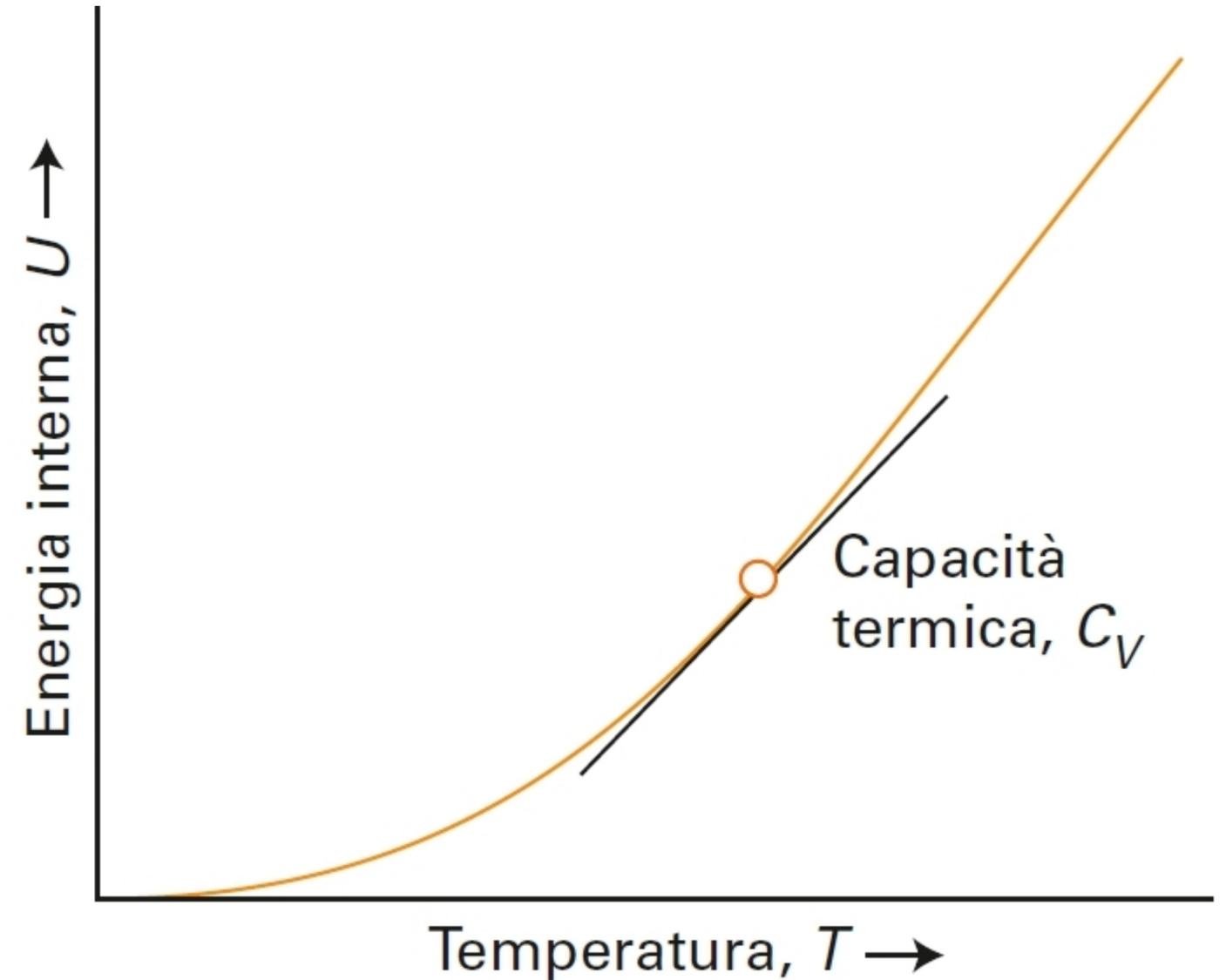


Figura 3 La capacità termica a volume costante è la pendenza di una curva che mostra come l'energia interna vari con la temperatura. La pendenza, e quindi la capacità termica, può essere differente a temperature diverse.

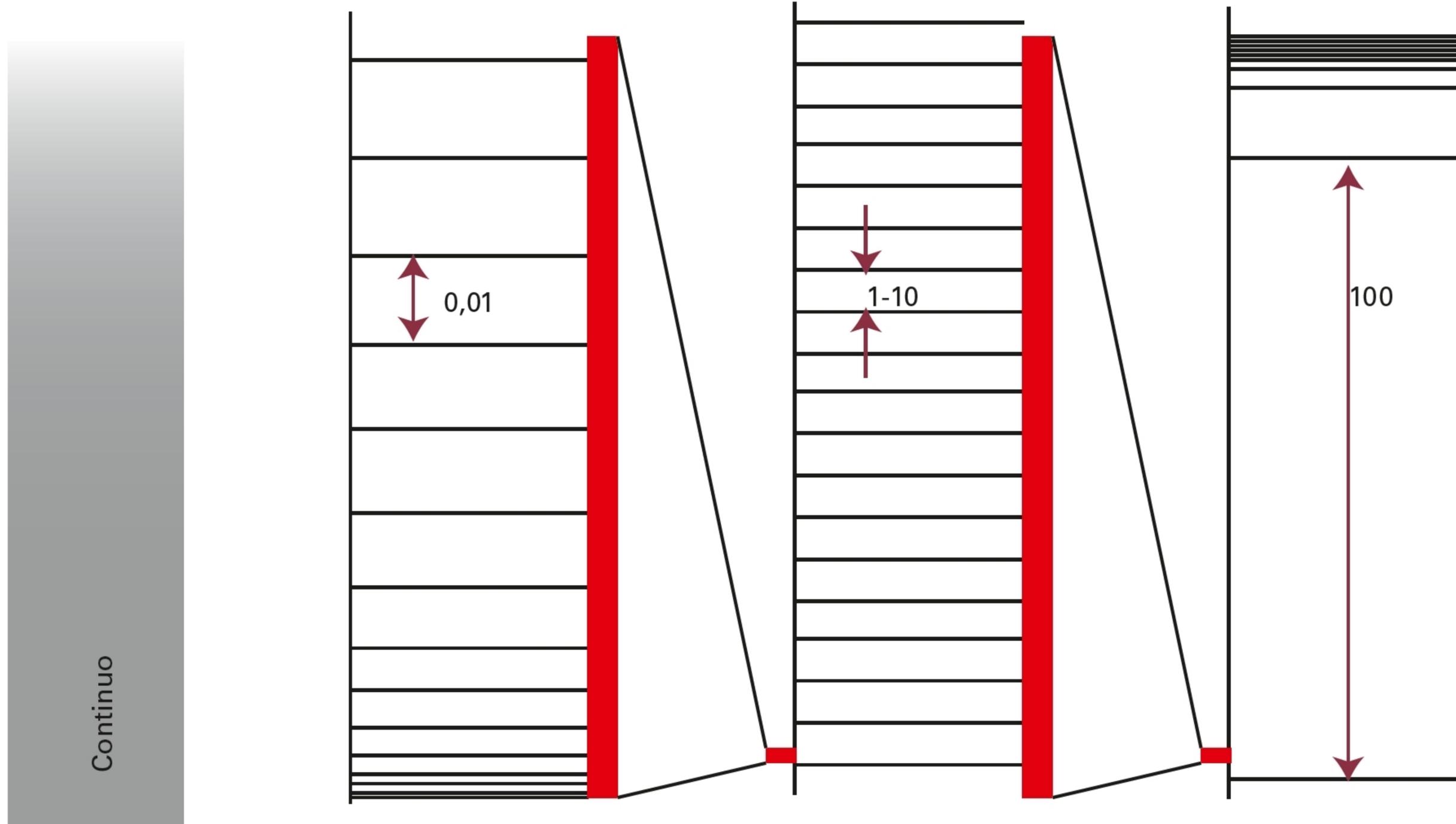
Energia interna e struttura microscopica

Traslazione

Rotazione

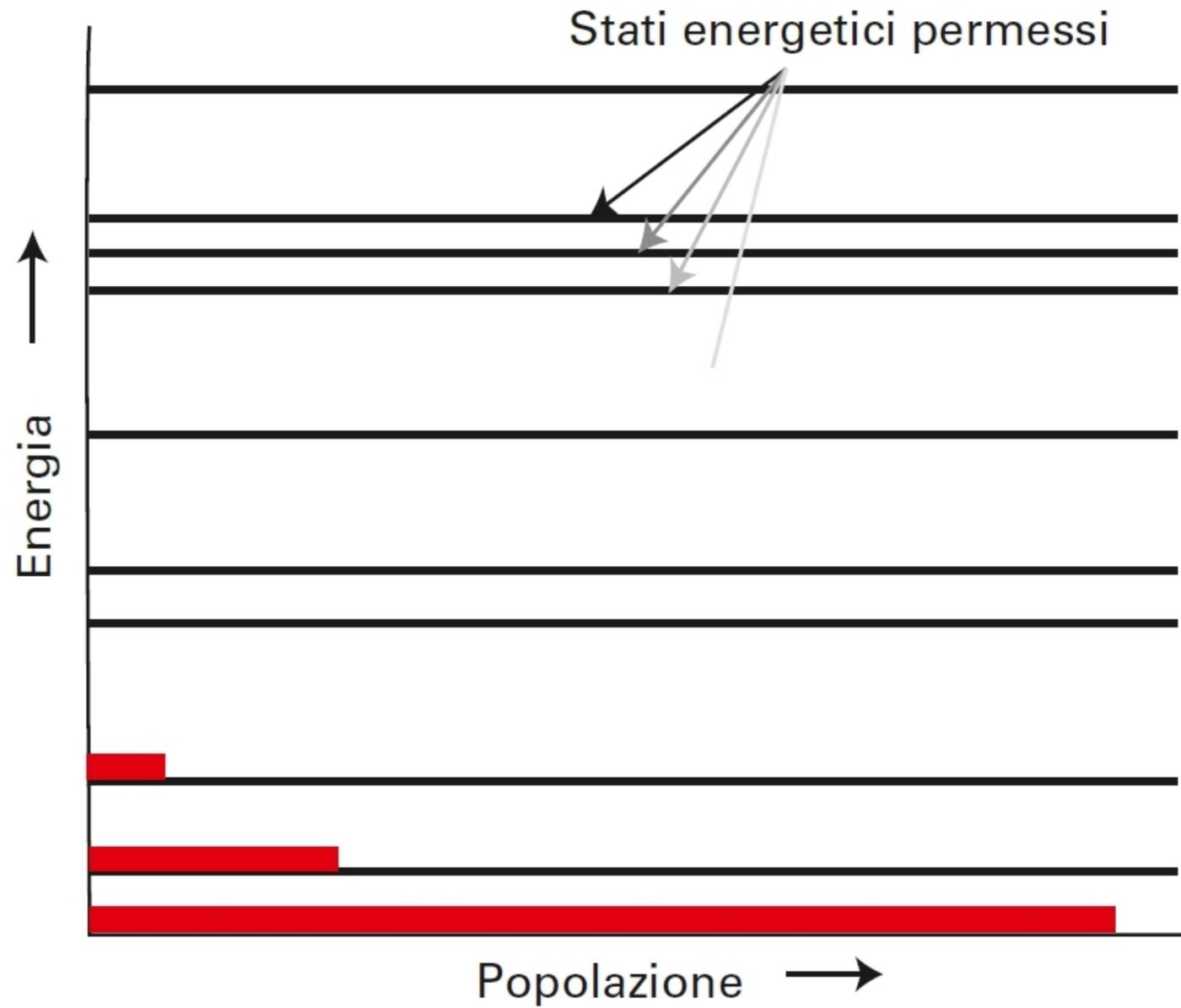
Vibrazione

Elettronico

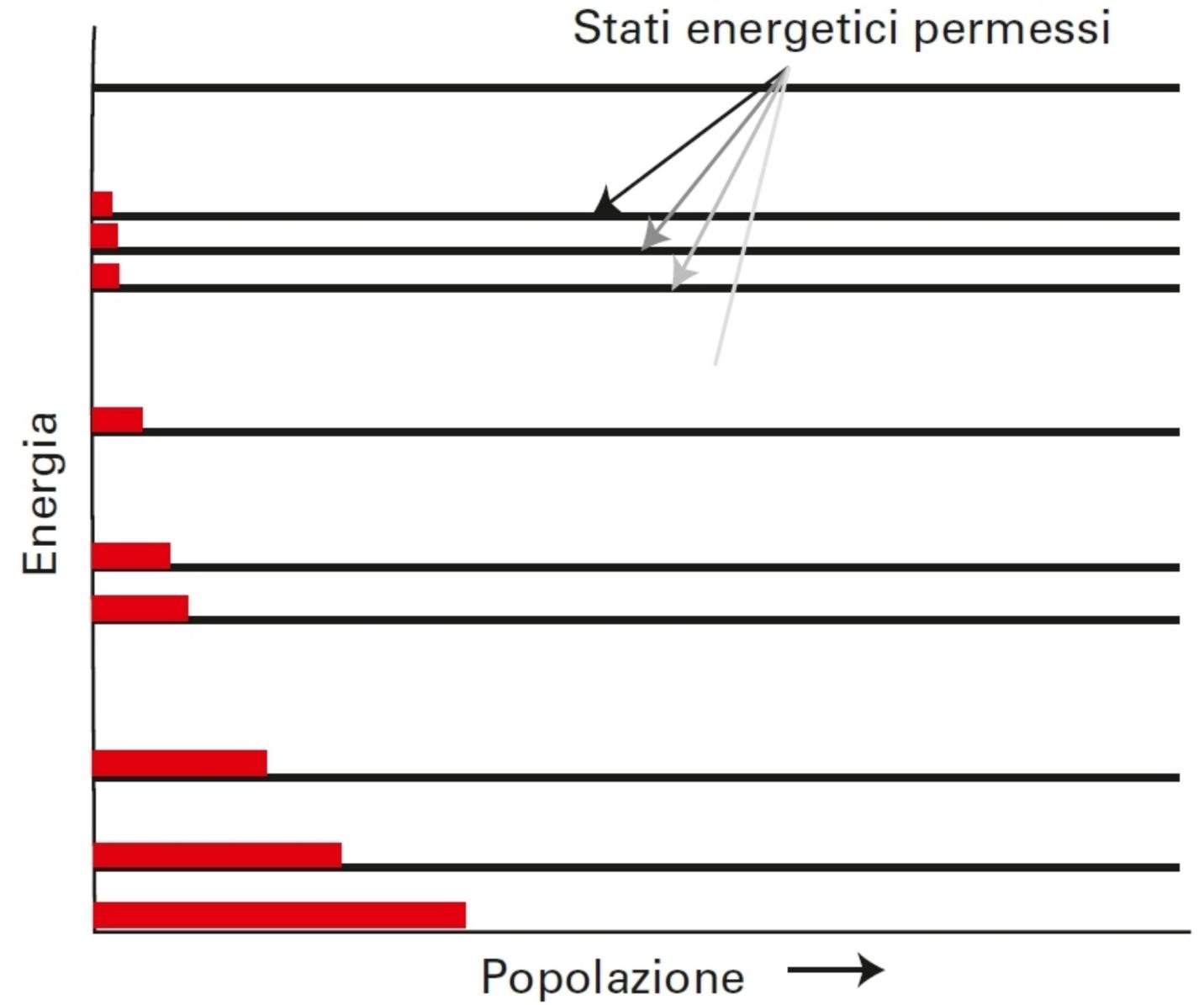


Le separazioni dei livelli energetici tipiche del moto traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronico. Vengono visualizzate solamente le dimensioni relative delle separazioni di energia.

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



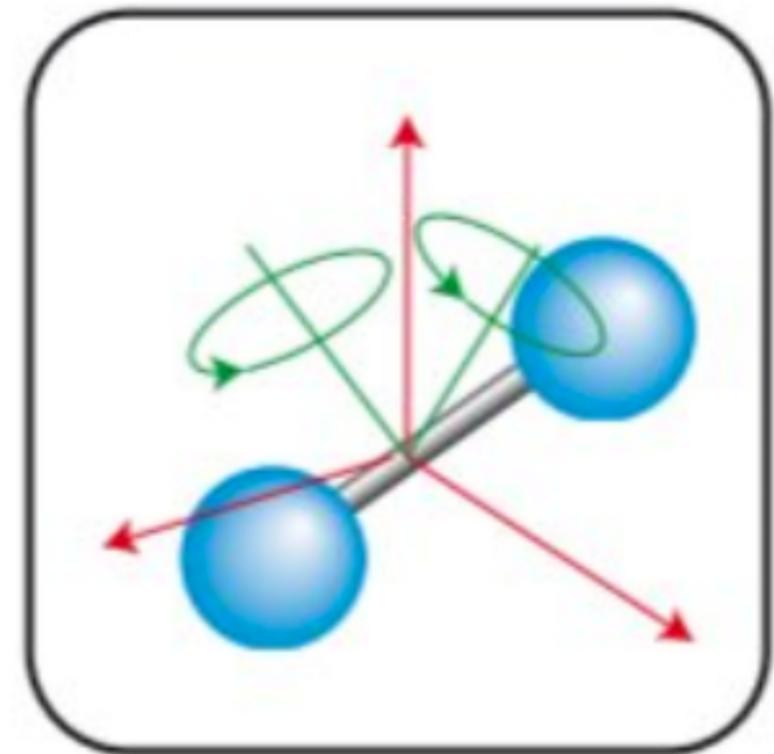
$$kT \gg \Delta\epsilon$$

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 puo' dunque affermare che l'energia media di una particella e' 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

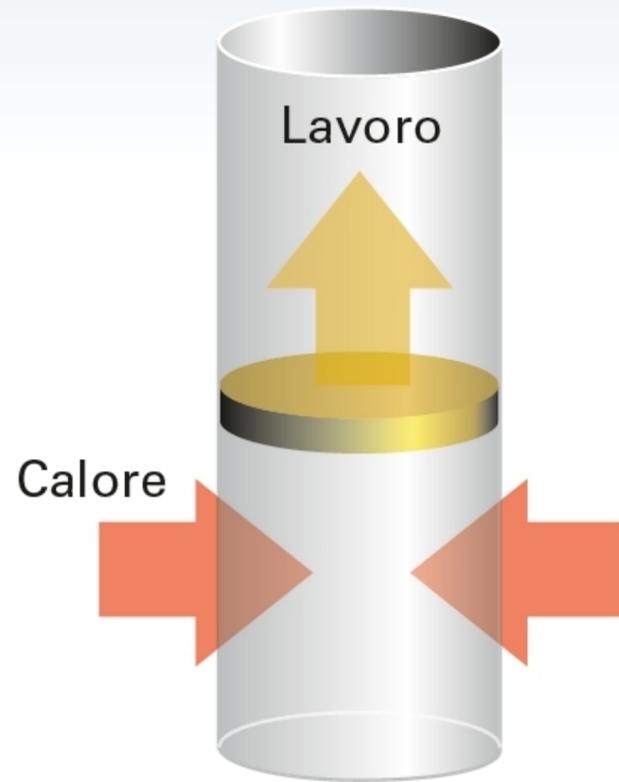


Figura 1 La variazione di energia interna di un sistema che è libero di espandersi o di contrarsi non è pari all'energia fornita sotto forma di calore, perché una certa parte dell'energia può sfuggire nell'ambiente come lavoro. Tuttavia, la variazione di entalpia del sistema in queste condizioni è pari 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 $q > 0$ $\Delta H > 0$

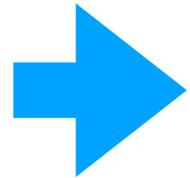
Reazione esotermica $q < 0$ $\Delta H < 0$

Entalpia

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

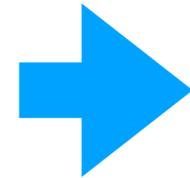
$$V_m = \frac{V}{n}$$

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



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 $\rightarrow H_m \sim U_m$

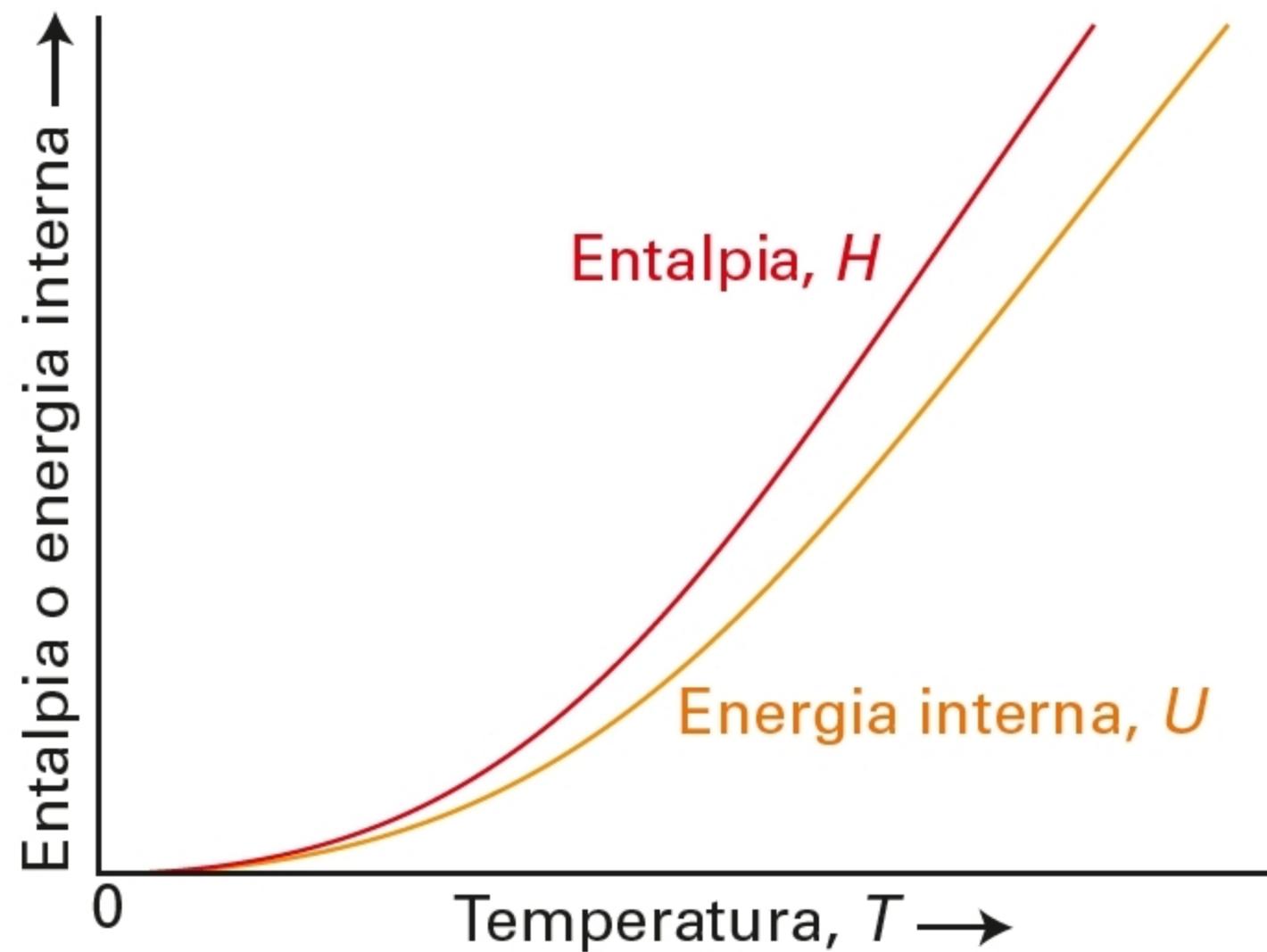


Figura 2 L'entalpia di un sistema aumenta quando la sua temperatura cresce. Si noti che l'entalpia è sempre maggiore dell'energia interna del sistema, e che questa differenza aumenta con la temperatura.

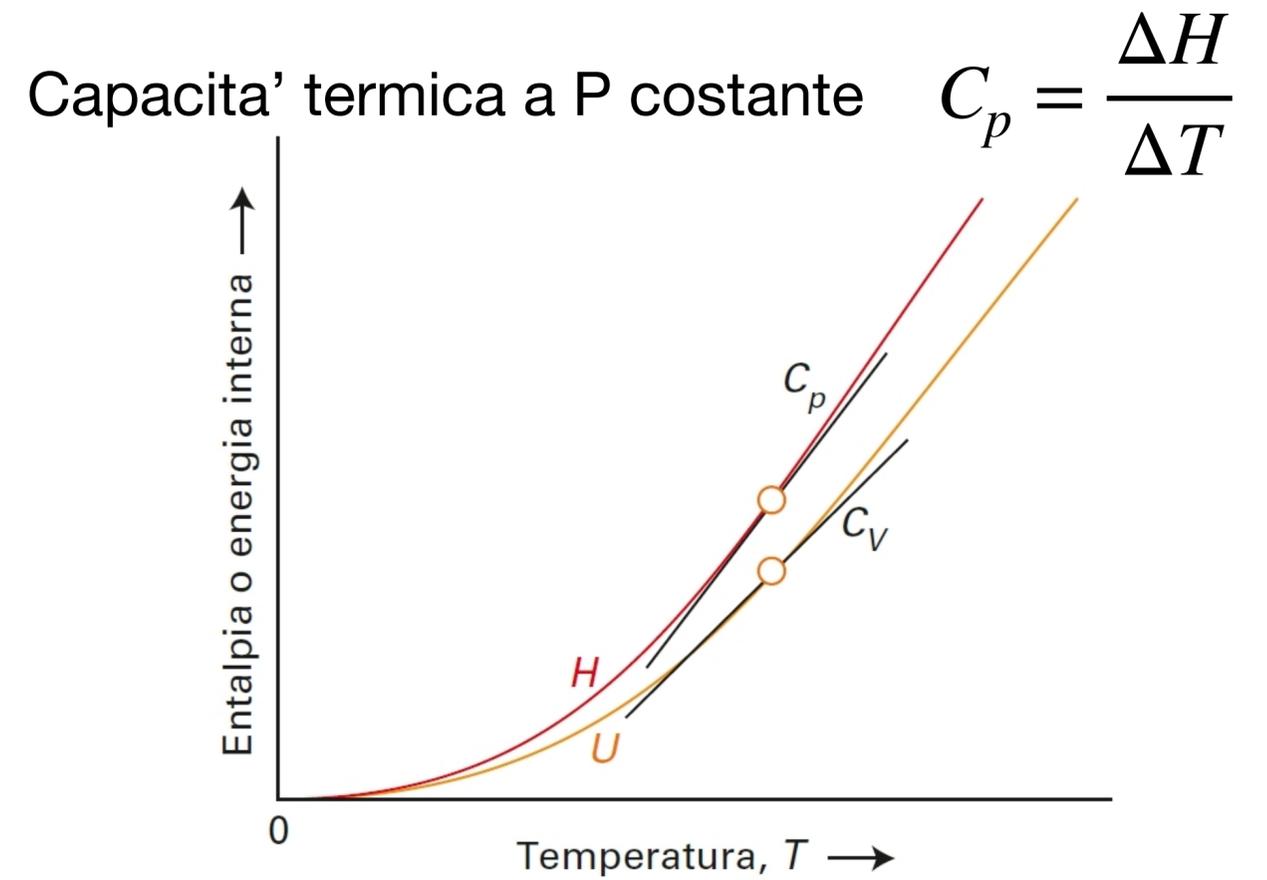


Figura 3 La capacità termica a pressione costante è la pendenza della curva che rappresenta come l'entalpia vari con la temperatura; la capacità termica a volume costante è la pendenza della corrispondente curva dell'energia interna. Si noti che (in generale) la capacità termica varia con la temperatura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

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