Chimica Fisica

Corso di laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Anno Accademico 2026/2027

Prof. Giovanna Fronzoni, IV piano ed. C11
fronzoni@units.it

Libro di testo/consultazione
Chimica Fisica, P.W. Atkins, Ed. Zanichelli

CHIMICA FISICA

Disciplina della chimica che studia le leggi fisiche alla base dei processi chimici. Aspetti quantitativi sia a livello MACROSCOPICO (TD classica, Cinetica empirica) che a livello MICROSCOPICO (MQ, Spettroscopia….)

- **Termodinamica classica**
- **Meccanica quantistica – Spettroscopia**
- **Termodinamica statistica**
- **Cinetica**

➢ TERMODINAMICA CLASSICA

La ***termodinamica classica*** ha un approccio **macroscopico** allo studio di un sistema (nessuna assunzione sulla struttura microscopica (atomica/molecolare) ***:***

- *si basa sulla determinazione di proprietà macroscopiche misurabili (T, P, V, n….);*
- *fornisce informazioni sui processi che avvengono in un sistema (e che comportano una variazione delle proprietà del sistema);*
- *fornisce criteri di spontaneità ed equilibrio per un processo in un sistema*

➢ CINETICA Chimica

La ***cinetica*** studia la ***velocità*** di una ***reazione chimica*** e tutti i fattori in grado di influenzarla (T, P, presenza di un catalizzatore…..). Fornisce informazioni sugli step attraverso i quali la reazione avviene (*meccanismo di reazione*).
Considereremo la *CINETICA CHIMICA EMPIRICA (basata sull'analisi di dati sperimentali)*

Richiami

Gli stati fisici della materia sono:

- stato solido (in cui la materia ha e mantiene una sua forma indipendentemente dal recipiente che occupa)

- stato liquido (in cui la materia adotta la forma della parte di recipiente che occupa)

- stato gassoso (in cui la materia riempie immediatamente tutto il recipiente che occupa)

Lo stato di un campione materiale è definito specificando i valori delle sue **proprietà fisiche** quali la **massa**, il **volume**, la **quantità di sostanza**, la **pressione**, la **temperatura, l'energia**…(proprietà termodinamiche)

Grandezze fisiche e unità di misura

Una grandezza fisica viene sempre espressa come prodotto di un valore numerico per un'unità di misura (**Sistema Internazionale, SI**)

- **Massa, m**

è una misura della quantità di materia (in peso) presente in un corpo
Unità di misura nel SI : **kg**

- **Quantità di sostanza, n**

Numero di entità N (atomi, molecole, ioni…) presenti in un dato campione espresso come multiplo della costante di Avogadro ($N_A = 6.02214 \times 10^{23}\ mol^{-1}$)

$$n = N/N_A$$

Unità di misura nel SI : **mole** (**mo**l)

- **Volume, V**

è una misura della quantità di spazio che il campione occupa
Unità di misura nel SI : m^3

- **Pressione, P**

è il rapporto tra il modulo della forza F agente ortogonalmente su una superficie e la sua area A :

$$P=F/A$$

Unità di misura nel SI : Pa

Pa (Pascal) = 1N/m^2 ; N = Kg m/s^2

Altre unità di misura di P

- **1 bar = 10^5 Pa** (P standard)
- **1atm = 1.013· 10^5 Pa**

- **Temperatura, T**

La **temperatura** è una **proprietà** fisica che misura «lo stato termico» di un sistema.
Prevede in quale direzione fluirà l'energia, come calore, quando due corpi sono messi a contatto: l'energia fluisce dal corpo a T maggiore a quello a T minore (fino al raggiungimento dell'**equilibrio termico,** in corrispondenza del quale i due corpi hanno la stessa T**).**

Scale termometriche per la misura della temperatura

Scala della T assoluta

In questa scala (scala Kelvin) lo zero corrisponde allo zero assoluto; l'altro punto di riferimento della scala è il punto triplo dell'acqua (il punto in cui acqua, ghiaccio e vapore coesistono in equilibrio)a cui è associata la T di 273.15 K.

Il grado Kelvin è definito come 1/273,15 della T del punto triplo dell'acqua.

Unità di misura di T nel SI : K

Scala Celsius

I due punti di riferimento sono il punto di fusione del ghiaccio (0 °C) e quello di ebollizione dell'acqua (100 °C) a P= 1bar.

La relazione tra scala Kelvin e scala Celsius è

$$(T/\,^{o}C) = (T/K) - 273.15$$

Il grado K e il grado Celsius hanno la stessa ampiezza

- **Energia, E**

è una misura della capacità di un corpo/sistema fisico di compiere lavoro

Il lavoro è una forza per una distanza : $w = f \cdot s$

N **m**

$J = N \cdot m$

Unità di misura nel SI : Joule (J)

Lo **stato** di un campione materiale (in un certo stato fisico) è definito specificando i **valori delle sue proprietà fisiche** quali la massa, il volume, la quantità di sostanza, la pressione, la temperatura, l'energia…(proprietà termodinamiche)

RELAZIONI TRA PROPRIETA'

Le proprietà che definiscono lo stato di un sistema non sono in genere indipendenti, spesso però non ci sono relazioni analitiche semplici tra di esse.

Nel caso del sistema «**gas ideale**» ***esiste invece una relazione analitica semplice*** che lega tra di loro P, V, T e materia all'equilibrio:

equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

Il valore della **Costante dei gas R** dipende dalle unità di misura usate per esprimere le proprietà TD

Nel SI :

$[V] = m^3$; $[P] = Pa$; $[T] = K \Rightarrow$ **$R = 8.3144\ J/\ K \cdot mol$**

Legge di Dalton delle P parziali

In una miscela di gas ideali, la P parziale di ogni componente è la P che esso eserciterebbe se occupasse da solo l'intero volume. La P totale della miscela è la somma delle P parziali.
Se consideriamo due gas A e B:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \qquad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$\mathbf{P_T = P_A + P_B}$$

La P parziale di un componente è una misura della sua concentrazione nella miscela gassosa. Un modo per esprimerla è la sua frazione molare nella miscela gassosa:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \Longrightarrow P_A = y_A P_T$$

$$y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \Longrightarrow P_B = y_B P_T$$

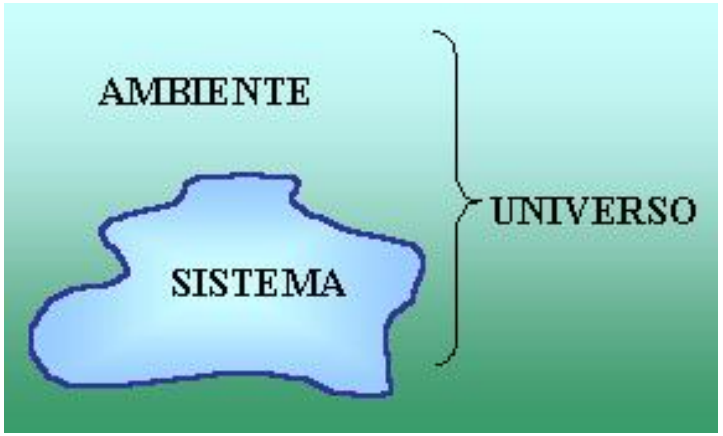
TERMODINAMICA

La termodinamica dispone di un suo linguaggio specifico, che contiene termini tecnici esattamente definiti:

- in termodinamica **il sistema fisico**, oggetto di studio, è *una* porzione limitata di materia che viene detta

sistema termodinamico

- il sistema è delimitato da una ***superficie*** **(materiale od astratta) che prende il nome di *confine*;**



- tutto quanto è situato oltre i confini del sistema, ma può influenzarne il comportamento, è detto **ambiente (resto dell'universo)**

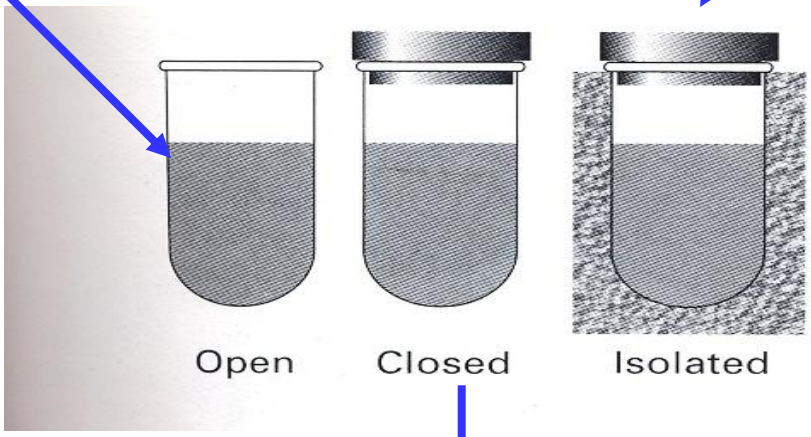
- **il confine separa il sistema dall'ambiente**

Classificazione dei sistemi termodinamici

Le **interazioni** tra sistema e ambiente avvengono attraverso **il confine**; il confine del sistema può consentire o meno il ***transito*** di energia o materia attraverso di esso. Su questa base si definiscono i seguenti sistemi TD:

Sistema aperto: scambia energia e materia con l'ambiente

Sistema isolato : non scambia ne' energia ne' materia con l'ambiente. Il suo stato non è influenzato dall'ambiente



Sistema chiuso : scambia energia ma **non materia** con l'ambiente

Proprietà di stato termodinamche

Per descrivere un sistema bisogna **individuare le sue proprietà macroscopiche ,** che sono **grandezze fisiche** che possono essere **misurate** direttamente (es. V, P, T, E…..).

Le cosiddette **proprietà di stato** sono grandezze fisiche così chiamate perché **definiscono lo stato di un sistema TD** e si dividono in due categorie:

- ***proprietà intensive*** : specificano una proprieta' locale (sono definite in ogni punto) e il **loro valore non è additivo** (es. : P, T, d….)

- ***proprietà estensive*** **:** il loro valore è additivo e ***proporzionale alla quantità di campione*** (es. : V, massa (n.di moli), energia…)

Quando i valori delle proprietà di stato sono definiti e stabili allora il sistema si trova in uno **stato di equilibrio.**

Processo termodinamico

Sia il sistema in uno **stato di equilibrio.**

Se il sistema viene perturbato per una qualche interazione con l'ambiente, allora alcune delle sue proprietà varieranno e lo **stato del sistema viene modificato :** è avvenuto un ***processo termodinamico***

Il processo termodinamico indica il passaggio del sistema da uno ***stato iniziale i*** (definito da certi valori iniziali delle proprietà) ad uno ***stato finale f*** (con uno o più valori modificati delle proprietà)

Esempi di processi :

- reazione chimica (varia la concentrazione delle specie)
- compressione di un gas (variano P e V)
- riscaldamento di un liquido (varia T)

Concetti alla base del primo principio della TD: energia interna, lavoro e calore

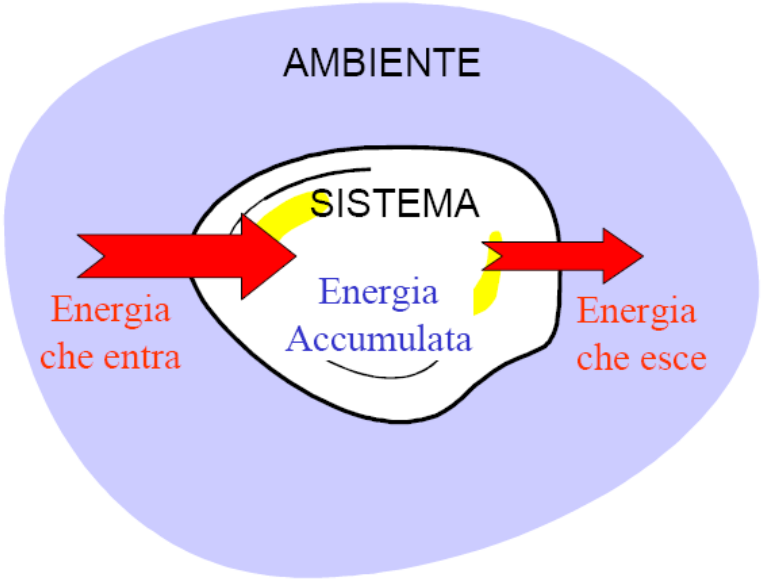
L'energia ha un ruolo fondamentale per spigare moltissimi aspetti di interesse in chimica. L'energia interna , il lavoro e il calore sono forme di energia

L'energia interna (U) di un sistema è l'energia totale che un sistema TD possiede.

U è una proprietà estensiva

L'energia interna è l'energia immagazzinata nel sistema ed è la somma di tutti i contributi di energia cinetica delle particelle componenti il sistema e dell'energia potenziale derivante delle loro interazioni.

L'energia interna del sistema può essere scambiata con l'ambiente (attraverso il lavoro e il calore)



- **l'energia interna *U* di un sistema non è direttamente misurabile** da un punto di vista ***macroscopico***

- si può però valutare ***la sua variazione, ΔU,*** in seguito agli **scambi di energia** tra sistema e ambiente sotto forma di **lavoro (w) o calore (q)** durante un processo

- **l'energia interna è una proprietà (o funzione) di stato del sistema. Questo implica che la sua variazione (in seguito a scambi di calore e/o lavoro) ΔU sia data da**

$$\Delta U (= U_f - U_i)$$

Unità di misura dell'energia in SI : Joule (J) $1J = 1\ N \cdot m$

NB. In termodinamica una proprietà di stato è una grandezza fisica (P, T, V, U…) la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema che subisce una trasformazione TD e non da come il sistema è passato dallo stato iniziale a quello finale (percorso).

Lavoro e calore

Lavoro e calore sono due modalità per **trasferire energia** tra sistema e ambiente : **lavoro e calore sono due forme di energia**

LAVORO

In generale, il lavoro è l'energia trasferita ad un corpo mediante l'azione di una forza che provoca uno spostamento

Il lavoro *w* è definito come il prodotto di una forza per uno spostamento (lavoro meccanico):

$$w = \bar{f} \cdot \bar{s}$$

per una forza parallela allo spostamento $w = f \cdot s$

dimensioni di w in SI : J (= N · m)

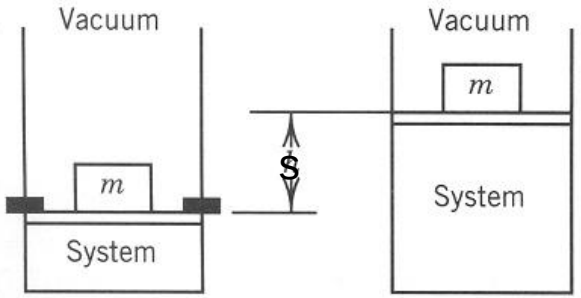
Il lavoro può essere positivo o negativo a seconda che la forza sia nello stesso verso o in verso opposto allo spostamento.

Se si considera uno spostamento inf.mo ($d\bar{s}$) il lavoro associato alla forza è infinitesimo:

$$dw = f \cdot ds$$

In TD considereremo il lavoro Pressione-Volume (o lavoro di Volume): lavoro di **espansione** e lavoro di **compressione** di un gas

In questo tipo di processi **la forza è legata alla Pressione esercitata sul gas da una massa :**



$$P_{ext} = \frac{f}{A} = \frac{mg}{A} \longrightarrow f = P_{ext}A$$

$$dw = f \cdot ds = P_{ext}A \cdot ds = P_{ext}dV$$

NB. In Termodinamica il segno del lavoro è molto importante perchè:

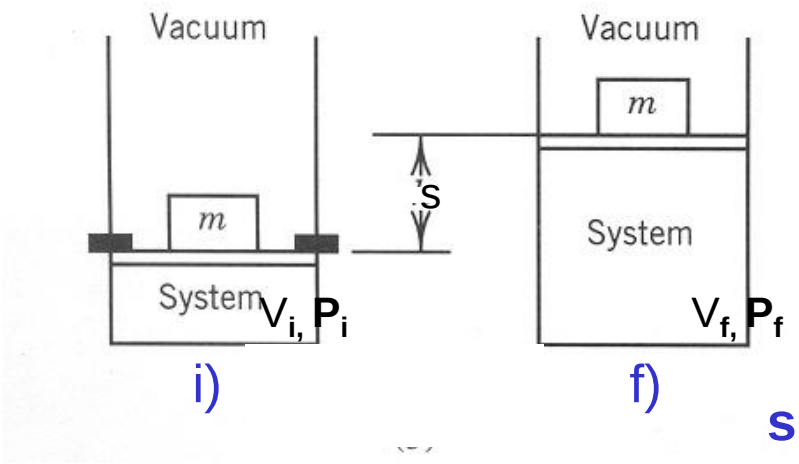
- se il lavoro è fatto **dall'ambiente sul sistema**, il sistema incrementa la sua energia interna : il **lavoro ha segno positivo**;
- se il lavoro è fatto **dal sistema sull'ambiente**, il sistema diminuisce la sua energia interna : il **lavoro ha segno negativo**

Per questo è conveniente scrivere il lavoro ponendo un segno negativo davanti:

$$dw = -P_{ext}dV$$

Lavoro di espansione

Consideriamo il seguente sistema : **gas chiuso da un pistone senza massa, che scorre senza attrito**



i) stato iniziale

sul gas (con volume V_i) agisce una **pressione (P_{ext})** dovuta solo al ***peso della massa m*** posta sul pistone**: sul gas agisce una forza associata a questa pressione:**

$$f = P_{ext}A$$

sia P_i (cioè la P_{int}) **> P_{ext} :** se si tolgono i fermi il pistone si alza di ***s*** e il gas si espande

f) stato finale

Il processo termina quando P_{int} (P_f) = P_{ext}. Il volume è aumento da V_i a V_f

Il lavoro è :

$$dw = -P_{ext}A \cdot ds = -P_{ext}dV$$

nel caso dell'espansione **dV > 0 quindi dw < 0**

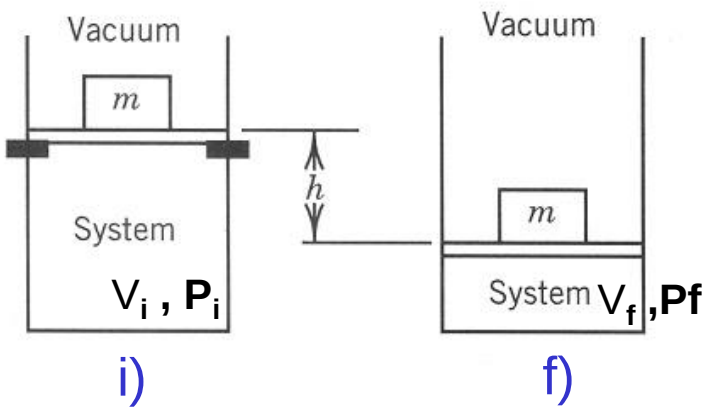
il lavoro e' fatto dal sistema

Il lavoro totale (finito) w si ottiene integrando l'espressione

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV = -P_{ext}\int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{ext}\left(V_f - V_i\right) = -P_{ext}\Delta V$$

$V_f > V_i \rightarrow \Delta V > 0 \rightarrow$ il lavoro w è negativo
(cioè è fatto dal sistema)

Lavoro di compressione



i) stato iniziale

Il gas ha volume V_i e su di esso agisce una P_{ext} associata alla massa m.
Sia $P_{ext} > P_i$ (P int del gas) : se si togono i fermi il pistone si abbassa di ***s*** e il gas viene **compresso**

f) stato finale

il processo termina quando : $P_{int} = P_{ext}$. **Alla fine del processo $V_f < V_i$**

$$dw = -P_{ext}dV$$ **dV < 0 quindi dw > 0**

Calcoliamo il lavoro di compressione

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}dV = -P_{ext}\Delta V$$

$V_f < V_i \rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow$ il lavoro è positivo

il lavoro e' fatto sul sistema

Riassumendo

$$dw = -P_{ext}\, dV$$

- se ***dV* > 0** (il gas si espande) il ***lavoro ha segno negativo*:** il lavoro è fatto **dal sistema contro la P_{ext} (dell'ambiente)**

il sistema usa l'energia interna per fare lavoro quindi



l'energia interna del sistema diminuisce

- se ***dV*** < 0 (il gas viene compresso) il ***lavoro ha segno positivo :*** il lavoro è fatto **sul sistema dalla P_{ext} (dell'ambiente)**



l'energia interna del sistema aumenta

Caso dell'espansione libera

È un'espansione che avviene contro una forza opponente nulla

$$w = - P_{ext} \Delta V$$

se $P_{ext} = 0 \Rightarrow$ w=0

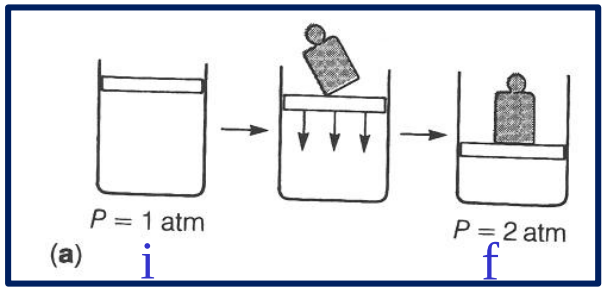
Il processo è detto **espansione libera** (sistema che si espande nel vuoto).
Il sistema non effettua nessun lavoro

I processi di espansione e compressione che abbiamo considerato sono processi irreversibili

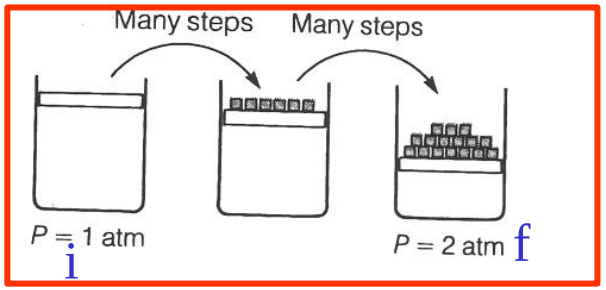
In TD si considera anche il cosiddetto **processo reversibile**: è un processo nel quale il sistema passa da uno stato ***i*** ad uno ***f*** mediante la successione di piccolissime perturbazioni **(variazioni infinitesime di una proprietà termodinamica).**

Ogni step infinitesimo è invertibile (reversibile)

E' un processo ideale



Compressione irreversibile



Compressione reversibile

Lavoro in un processo reversibile

Consideriamo l'espansione reversibile : dobbiamo immaginare che il sistema in ogni step sia in equilibrio con l'ambiente, quindi la P esterna che agisce sul gas confinato dal pistone è quasi uguale alla P interna del gas (le due P differiscono per un infinitesimo: $P_{ext} \approx P_{int} - dP$): il sistema è in equilibrio meccanico con l'ambiente.

Il processo di espansione è reversibile se, istante per istante, la ***pressione esterna è quasi uguale alla pressione interna del gas,*** e quindi il sistema è in equilibrio con l'ambiente.

Analogamente, per la compressione sarà $P_{ext} \approx P_{int} + dP$

Quindi per un lavoro reversibile (sia di esp. che di compres.) si avrà:

$$dw = -P_{ext}\, dV \quad \text{se } P_{ext} \cong P_{int} \Rightarrow \mathbf{dw = -P_{int}\, dV}$$

Se si considera un gas a comportamento ideale e se T è costante il lavoro reversibile è :

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{int}\, dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\, dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Se $V_f > V_i$, (espansione)
$w < 0$, il sistema fa lavoro sull'ambiente (espansione isoterma reversibile)

Il lavoro dipende dal percorso

Il lavoro rappresenta un'area (**un integrale può essere interpretato come un'area)**. Vediamo graficamente la differenza tra lavoro irrev. e rev.

Consideriamo il lavoro w di espansione contro una P_{ext} costante (lavoro irr.)

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV = -P_{ext}\,(V_f - V_i)$$

A P_{ext} costante $w = -P_{ext}\,\Delta V$

si costruisce il grafico di P vs V e il lavoro è pari all'area sottesa dalla riga orizzontale (valore della P_{ext}) e che ha come estremi V_i e V_f (l'area è quella ombreggiata)

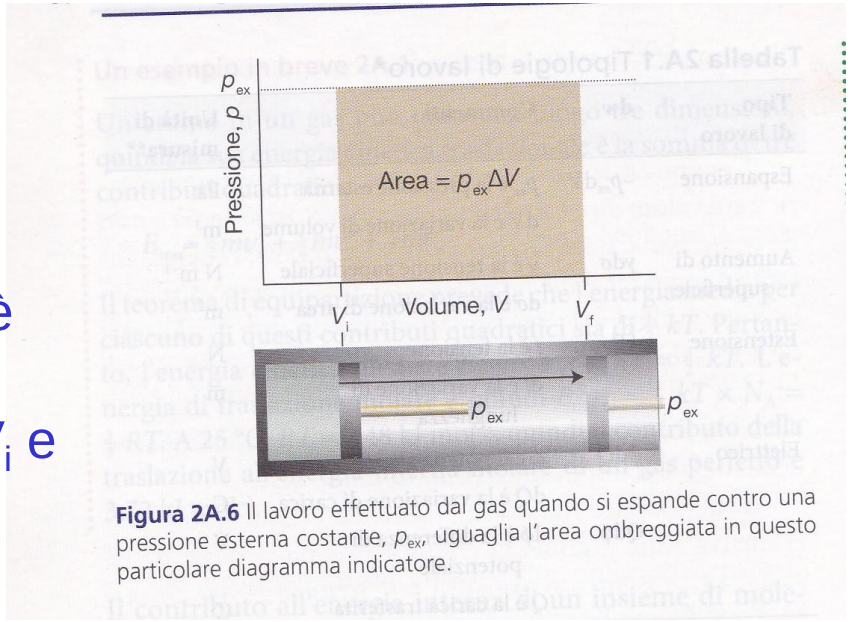
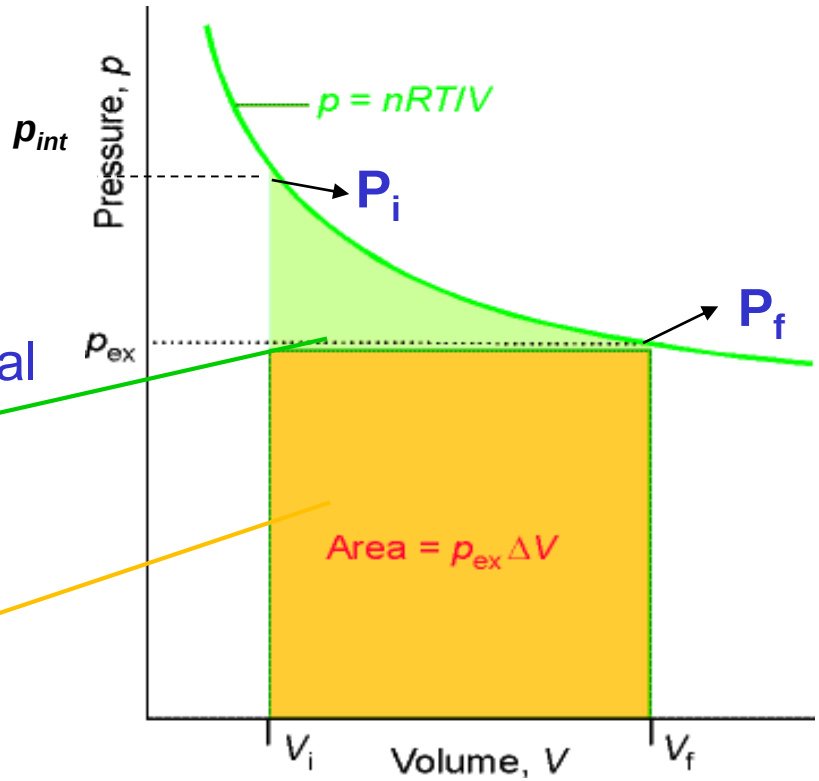


Figura 2A.6 Il lavoro effettuato dal gas quando si espande contro una pressione esterna costante, p_{ex}, uguaglia l'area ombreggiata in questo particolare diagramma indicatore.

Confrontiamo ora il lavoro irr. con quello rev. (sempre graficamente)

Confrontiamo graficamente il lavoro rev. e quello irreversibile

Il risultato del calcolo del lavoro può essere illustrato con il seguente diagramma P-V (caso dell'espansione)



- Il lavoro rev è dato da : $w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

nel diagramma P vs V l'area corrispondente al lavoro reversibile è quella sottostante l'isoterma P = nRT/ V

- il lavoro irrev. è dato da: $w = -P_{ext}\,\Delta V$

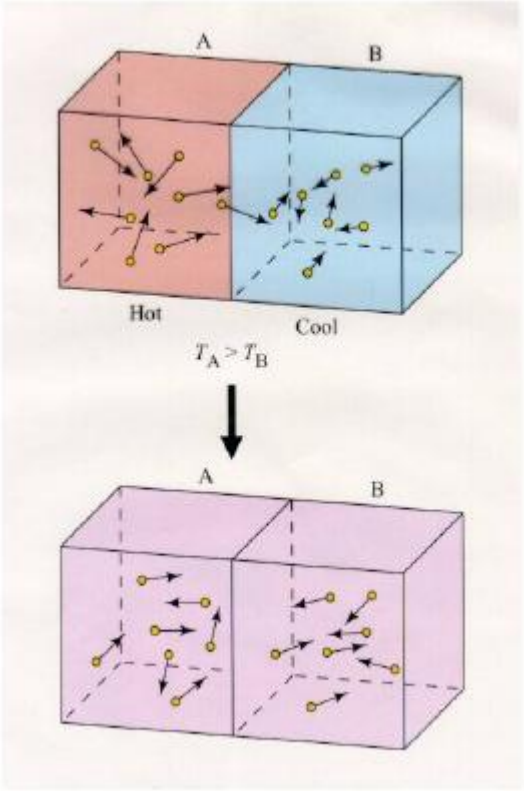
l'area corrispondente al **lavoro irreversibile** da V_i a V_f è quella in giallo

Quindi Il lavoro di ***espansione reversibile*** è maggiore di quello irreversibile. Il lavoro reversibile è il ***lavoro massimo*** che il sistema può fare.

Cosa si deduce : il lavoro dipende da come le variabili cambiano durante l'esperimento: il lavoro dipende dal percorso seguito dal processo per portare il sistema dallo stato *i* allo stato *f :* **il lavoro non è una proprietà di stato TD.**

Il CALORE

Il calore (q) coinvolge un **trasferimento di energia** (diverso dal lavoro) tra sistema e ambiente che si verifica a causa di una **differenza di temperatura**



Quando un corpo caldo (A) viene messo a contatto con un corpo freddo (B) , **il calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo.**
Il trasferimento di energia si ferma quando i due corpi hanno raggiunto l'equilibrio termico (stessa T)

Il trasferimento di energia come calore modifica l'energia interna del sistema

Convenzioni sul segno dell'energia trasferita come calore

q è una quantità algebrica;
in TD viene adottata la seguente convenzione per il "segno" di q

➤ **q > 0** quando **il sistema *assorbe calore dall'ambiente*** (il calore entra nel sistema) **--- *processo endotermico***

➤ **q < 0** quando **il sistema *cede calore all'ambiente*** (il calore esce dal sistema) **---- *processo esotermico***

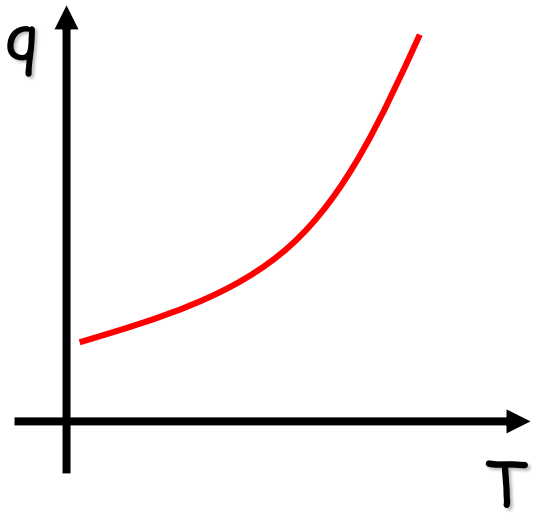
Es.
Tutte le **reazioni di combustione** sono esotermiche
Le reazioni endotermiche sono meno comuni; es.
$N_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2NO\,(g)$

unità di misura di q in SI : J

Nella pratica viene spesso usata come unità di misura di q la caloria che è definita come la ***quantita' di calore richiesta per aumentare la T di 1g di H_2O da 14.5 ^oC a 15.5 ^oC a P atmosferica***

1 cal = 4.184 J

Generalmente la Temperatura di un sistema aumenta quando esso assorbe calore.



L'incremento di T dipende dalla capacità termica del sistema

La **CAPACITA' TERMICA di una sostanza** è la **grandezza** che **correla la variazione di T alla quantità di calore** scambiato

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

C : capacità termica della sostanza

unità di misura di C : J/K

Quindi **q = C · ΔT** ; **scritto in forma infinitesima : dq = CdT**

Un modo semplice per misurare il calore assorbito o rilasciato da un sistema è quindi misurare la variazione di T : **$q = C \cdot (T_f - T_i)$**

La **Capacita' Termica** è una proprietà :

a) caratteristica di ogni sostanza

b) è una *propr. estensiva* (dipende dalla quantità di sostanza)

c) dipende da *come avviene il processo di riscaldamento* (isocoro, isobaro….)

a) il valore di **C dipende dalla natura della sostanza** e misura la capacità della sostanza di assorbire (cedere) calore:

- se C è piccola la variazione di temperatura è grande
- se C è grande la variazione di temperatura è piccola

b) C dipende dalla quantità di sostanza; è conveniente esprimere la capacità termica di una sostanza come proprietà intensiva, cioè indipendente dalla quantità di sostanza. Si definisce:

- **CAPACITA' TERMICA MOLARE**

$$C_m = \frac{C}{n}$$

capacità termica divisa per la quantità di sostanza n (proprietà intensiva)

unità di misura di C_m : J/K·mol

- **CAPACITA' TERMICA SPECIFICA o calore specifico**

$$c = \frac{C}{m}$$

capacità termica divisa per la massa del campione m (proprietà intensiva)

unità di misura di c = J/K· Kg

c) La capacità termica di una sostanza dipende **dalle condizioni in cui avviene il trasferimento di calore**

- se il calore viene trasferito in un processo a Volume costante, si farà riferimento alla **capacità termica a V cost, C_v ,** della sostanza

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T}$$ **cap.termica a V costante**

- se il calore viene trasferito in un processo a pressione costante, si farà riferimento alla **capacità termica a P costante**, **C_P** , della sostanza

$$C_P = \frac{q_P}{\Delta T}$$ **cap.termica a P costante**

In generale per una certa sostanza $C_P > C_V$

la quantità di calore scambiato dipende da come avviene il processo (il calore non è una proprietà di stato TD)

C_V e C_P sono grandezze estensive;
le corrispondenti grandezze intensive sono le corrispondenti *capacità termiche molari* :

$$C_{V,m} = C_V / n \qquad e \qquad C_{p,m} = C_p / n$$

I dati delle capacità termiche di molte sostanze sono raccolte in tabelle dei dati termodinamici (es. *American Institute of physics handbook)*

Substance	Fase	C_p J mol^{-1} K^{-1}	C_v J mol^{-1} K^{-1}
Aria	gas	29.19	20.85
CO_2	gas	36.94	28.46
Diamante	solido	6.115	
Etanolo	liquido	112	
Benzina	liquido	228	
Uranio	solido	27.7	
Acqua (vapore)	gas (100 °C)	37.47	28.03
Acqua	liquido (25 °C)	75.327	74.53
Ghiaccio	solido (-10 °C)	38.09	
Zinco	solido	25.2	

Possiamo ora **enunciare il principio di conservazione dell'energia**, o

Primo principio della termodinamica

L' energia interna U di un sistema è una proprietà del sistema e la sua *variazione* ΔU si esprime attraverso il calore e il lavoro scambiati tra sistema e ambiente

$$\Delta U = q + w$$

$$dU = dq + dw$$ scritto in forma infinitesima

Il primo principio è un assioma: viene cioè assunto come tale, senza alcuna dimostrazione.
E' la generalizzazione di una serie di osservazioni *sperimentali*

Come detto, l'energia interna U di un sistema non è nota e non può essere misurata ma è possibile valutare la sua variazione **ΔU** determinando la quantità di lavoro o calore scambiati durante un processo

Osserviamo che, essendo $\Delta U = q + w$ *:*

- **se il *lavoro è fatto sul sistema* (w>0) o se *calore viene trasferito al sistema* (q>0) l'energia interna aumenta $\Rightarrow \Delta U > 0$**

- **se il *lavoro è fatto dal sistema* (w<0) o se *calore viene ceduto dal sistema (q<0)* l'energia interna diminuisce $\Rightarrow \Delta U < 0$**

Come già detto l'energia interna U è una ***proprietà (o funzione) di stato***, cioè e' una proprietà del sistema che dipende unicamente dallo stato in cui si trova il sistema e non dal modo (processo) in cui quello stato è stato raggiunto.

Quindi **la sua variazione ΔU** (in seguito ad un processo) si può esprimere come

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \Delta U$$

NB una relazione di questo tipo non si può mai scrivere per il lavoro o per il calore perché q e w sono quantità che dipendono da come avviene il processo termodinamico (quindi non sono funzioni di stato)

Variazioni di energia interna nei processi a V o P costante

♦ Processo a Volume costante (processo isocoro)

I principio : **dU = dq + dw ;**

se V = cost → dw = - PdV **= 0** → **$dU = dq_v$**

In un processo a *V cost* la variazione di energia interna del sistema è uguale al calore scambiato tra sistema e ambiente

$$\boldsymbol{dU = dq_V = C_V dT}$$

Per una trasformazione finita

$$\int_i^f dU = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

se si può considerare C_v costante con T

$$\Delta U = C_V \int_{T_i}^{T_f} dT = C_V(T_f - T_i) = C_V \Delta T$$

$C_V \Delta T$ = **q_v**

→ $\boldsymbol{\Delta U = q_V}$

♦ Processo a Pressione costante (processo isobaro)

per il primo principio **dU = dq+ dw = dq - PdV**

per una trasformazione finita

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

$U_f - U_i$ q

$$\Delta U = q - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

se P_{ext} costante $\Delta U = q - P\Delta V$

Indichiamo q con q_P $\Delta U = q_P - P\Delta V$

Calore scambiato a P costante

Questa relazione ci mostra che quando un processo avviene a P costante la variazione di energia interna non è uguale al solo calore scambiato ma una parte dell'energia interna viene scambiata come lavoro.

ENTALPIA

Molti processi importanti per la chimica avvengono in condizioni di **P costante.**

Per il primo principio, abbiamo visto che per un processo a P costante si può scrivere:

$$dU = dq_P - PdV$$

da cui $$dq_P = dU + PdV$$

Introduciamo ora **una nuova funzione di stato** , **detta Entalpia, H,** così definita:

$$H = U + PV$$

definizione di entalpia

H è una proprietà estensiva (è una forma di energia)
H è una funzione di stato (essendo definita in termini di funzioni di stato: U, P e V)

$$H = U + PV$$

La variazione infinitesima di H può essere scritta come:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

se si considera una trasformazione **a P costante**: $\mathbf{dH = dU + PdV}$

Confrontando questa espressione con quella ricavata per dq_P dal primo principio si deduce che

$$\mathbf{dH = dq_P}$$

Il calore scambiato a P costante e' uguale alla variazione di entalpia del processo

Per passare alla forma finita di variazione di entalpia tra due stati i ed f del sistema

$$\underbrace{\int_i^f dH}_{H_f - H_i} = \underbrace{\int_i^f dq}_{q_P}$$

$$\Delta H = q_P$$

$$dH = dq_P$$

poichè $dq_P = C_P dT$

Capacità termica a P costante

conoscendo C_p di una sostanza si può calcolare ΔH :

$$\int_i^f dH = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT = C_P \Delta T$$

C_P si può considerare costante con T se l'intervallo di T non è molto grande

Processo adiabatico

E' un processo in cui non c'è scambio di calore tra sistema ed ambiente

$$dq=0 \rightarrow dU = dw$$

Quindi il sistema deve ricorrere al lavoro per modificare la sua en. interna

$$\Delta U = w$$

In genere si osserva che quando un gas si espande adiabaticamente la sua temperatura diminuisce;
$w<0$ e poiché nel sistema non entra calore l'energia interna diminuisce e così pure la temperatura del gas

Viceversa, nel caso della compressione adiabatica la temperatura del gas aumenta