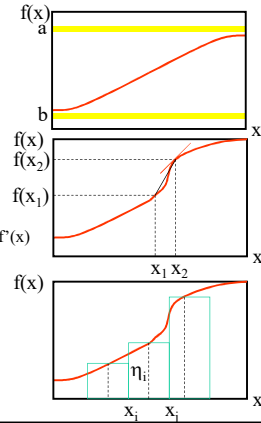


Fondamenti matematici

$\lim_{x \rightarrow +\infty} f(x) = a$
 $\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = b$
 $\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = \Delta f(x) / \Delta x$
 $\lim_{x_2 - x_1 \rightarrow 0} \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = df(x)/dx = f'(x)$
 $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f(\eta_i)(x_i - x_{i-1}) = \int_a^b f(x) dx$
 $F(x) = \int f(x) dx$
 $F'(x) = f(x)$



TERMODINAMICA

La termodinamica (classica) studia gli *scambi di energia* che avvengono in un *sistema* durante una *trasformazione* fisica o chimica.

Prescinde dalla struttura microscopica del sistema in esame e fornisce informazioni sulle *condizioni necessarie, ma non sufficienti, perché una trasformazione possa avvenire (spontaneità)* portando il sistema da uno stato iniziale A ad uno stato finale B.

La termodinamica, infatti, non dà informazioni sul modo in cui i processi di avvengono a livello molecolare né sulla loro velocità.

DEFINIZIONI

La porzione dell'Universo ove avvengono le trasformazioni all'origine dello scambio di energia è definita *sistema*; tutta la restante parte (dell'Universo) viene definita *ambiente*.

Il sistema e l'ambiente sono separati da una *superficie di contorno* (detta anche *parete*), la cui natura determina le modalità che regolano la trasformazione.

TERMODINAMICA

SUPERFICI DI CONTORNO (PARETI) FRA SISTEMA E AMBIENTE

- *parete impermeabile*: non consente scambio di *materia*;
- *parete adiabatica*: non consente scambi di *calore*;
- *parete diatermica*: consente scambi di *calore*;
- *parete rigida e fissa*: impedisce al sistema di modificare le sue *dimensioni*;
- *parete rigida, fissa e adiabatica*: non consente *alcuno* scambio di energia.

IL SISTEMA SI DEFINISCE

- *aperto* se la parete consente lo scambio di calore, lavoro e materia;
- *chiuso* se la parete consente lo scambio di calore e lavoro, ma *non* materia;
- *isolato* se la parete non consente alcuno scambio con l'ambiente.

TERMODINAMICA

STATO DI UN SISTEMA

La descrizione termodinamica di un sistema richiede l'utilizzo di un numero minimo di *parametri*, o *variabili di stato*, tale da definire univocamente lo stato del sistema stesso.

Es. lo *stato* di un gas ideale è descritto dall'equazione **$PV = nRT$**

quindi è determinato univocamente dalla conoscenza di **tre** variabili

Es. per determinati valori di *n*, *V* e *T*, la pressione (*P*) del gas può assumere solo un ben determinato valore; $P = f(V, T, n)$, dettato, appunto, dall'*equazione di stato* dei gas (ideali).

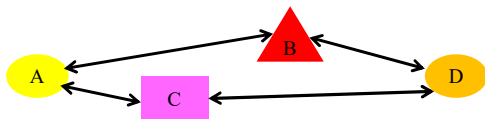
Un *sistema* è **all'equilibrio** se le variabili che ne definiscono lo *stato* rimangono costanti nel tempo.

Quando almeno una delle *variabili di stato* cambia, l'equilibrio viene perturbato ed il sistema intraprende una trasformazione fino al raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio, caratterizzato da nuovi valori delle variabili di stato, che rimangono di nuovo costanti nel tempo fino ad una eventuale successiva perturbazione.

TERMODINAMICA

VARIAZIONI DELLO STATO DI UN SISTEMA

Ciascuno stato di equilibrio è caratterizzato dai valori assunti dalle variabili di stato e **non** dal percorso seguito per raggiungere lo stato stesso.



Es. per un gas ideale a T e n costanti, l'equazione di stato $PV = nRT$ assicura che per gli stati di equilibrio A, B, C e D risulta univocamente

$$P_A V_A = P_B V_B = P_C V_C = P_D V_D$$

e qualsiasi stato $P_x V_x$, non ha "memoria" di come abbia raggiunto tale stato

Considerazioni analoghe si applicano a tutti i sistemi termodinamici ed alle grandezze di stato (variabili o funzioni) che lo caratterizzano

TERMODINAMICA

GRANDEZZE DI STATO

Le grandezze che caratterizzano un sistema termodinamico possono essere:

- *estensive*, se dipendono dalle dimensioni del sistema e sono additive (massa, volume, numero di moli, etc);
- *intensive*, se non dipendono dalle dimensioni del sistema e non sono additive (temperatura, pressione, etc).

CLASSIFICAZIONE DELLE TRASFORMAZIONI

- *isoterma*: se la temperatura del sistema rimane costante;
- *isobara*: se la pressione del sistema rimane costante;
- *isocora*: se il volume del sistema rimane costante;
- *adiabatica*: se non c'è scambio di calore tra sistema ed ambiente.

TERMODINAMICA

UNA CARATTERISTICA DELLE TRASFORMAZIONI

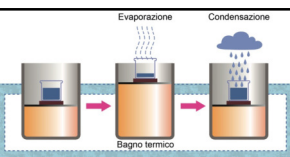
Un sistema può subire trasformazioni *reversibili* o *irreversibili*

Una trasformazione *reversibile* è un processo *ideale* che avviene attraverso una successione di *variazioni infinitesime* delle variabili di stato e che è possibile invertire riportando il sistema e l'ambiente nelle condizioni iniziali.

Una trasformazione reversibile richiede di realizzare un numero *infinito* di stati di equilibrio, pertanto *non è realizzabile* in pratica, ma la sua definizione è di estrema utilità teorica.

Una trasformazione *irreversibile* è quella che avviene nella realtà.

Implica sempre *variazioni finite* delle variabili di stato, a seguito delle quali non è possibile riportare il sistema e l'ambiente nelle condizioni iniziali.



Un esempio di trasformazione (*quasi*) reversibile: la naturale evaporazione del liquido posto su un pistone ideale provoca la lenta espansione del gas.

Aggiungendo o togliendo una quantità *finita* di liquido il processo diventa irreversibile.

Nell'espansione o nella compressione del gas (ideale) si compie un lavoro L

$$L = F l$$

in cui l è lo spostamento del pistone per la componente della forza F lungo la direzione dello spostamento stesso. La forza F è data dal prodotto della pressione *esterna* P per la superficie S del pistone, pertanto

$$L = P S l = P \Delta V$$

In termodinamica, il lavoro di espansione $P \Delta V$ è una forma importante di energia, legata direttamente alla *variazione di volume del sistema*.

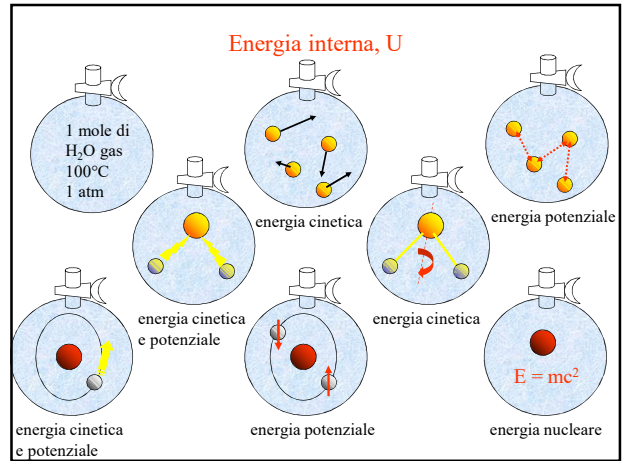
Nota che se $P = 0$ risulta anche $L = 0$ (espansione nel vuoto).

Energia interna, calore e lavoro

L'energia interna U di un sistema termodinamico esprime la somma di tutte le forme di energia (cinetica e potenziale) delle particelle che lo compongono.

A livello microscopico esprime la sommatoria dei contributi energetici di ciascuna particella del sistema (traslazionali, rotazionali, vibrazionali, elettronici e nucleari) e dei contributi derivanti da eventuali interazioni fra le particelle stesse.

Vediamo l'esempio di una mole di acqua gassosa



Energia interna, calore e lavoro

U è una *funzione di stato* del sistema ed è una *grandezza estensiva*.

U di un sistema *chiuso* (non scambia materia) può essere modificata solo attraverso scambi di calore e/o lavoro con l'ambiente.

Nota come questo sia di particolare rilevanza nel caso delle *trasformazioni chimiche*, in cui la materia viene trasformata, ma la massa si conserva.

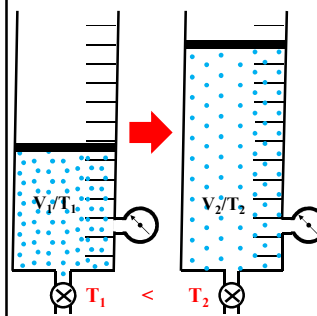
IMPORTANTE: *calore* (Q) e *lavoro* (L) **non** sono funzioni di stato, ma forme di energia *transienti* che si manifestano solo *durante* le trasformazioni di un sistema e ne accompagnano il passaggio da uno stato di equilibrio al successivo.

Si potrà quindi dire che un sistema in un dato *stato* possiede una certa quantità di *energia interna*, ma **non** che abbia una certa quantità di calore o di lavoro.

Energia interna, calore e lavoro

Es. a P costante, n moli di gas ideale alla temperatura T_1 in un cilindro munito di pistone occupano il volume V_1 definito da $PV_1 = nRT_1$

A questo *stato di equilibrio* corrisponde una determinata quantità di U_1



Se però scaldiamo il sistema (*introduciamo energia*), il gas si espande, producendo lavoro *fintanto che gli si fornisce calore (trasformazione)*.

Interrompendo il riscaldamento quando il gas arriva a T_2 l'espansione si arresta (siamo al volume V_2), cessano gli scambi di energia ed il sistema avrà raggiunto un nuovo *stato di equilibrio*: $PV_2 = nRT_2$ caratterizzato dal valore U_2

Energia interna, calore e lavoro
CONVENZIONE DEI SEGNI

CALORE: il calore trasferito *dal sistema all'ambiente* ha segno **negativo** (trasformazione *esotermica*), mentre il *calore assorbito dal sistema* ha segno **positivo** (trasformazione *endotermica*).

LAVORO: esistono due convenzioni che assegnano segni opposti. Noi usiamo la convenzione secondo cui il lavoro compiuto *sul sistema* è considerato **negativo** mentre il lavoro compiuto *dal sistema* è considerato **positivo**.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per un sistema *chiuso* (non scambia materia) la variazione di energia interna ΔU è determinata esclusivamente dalla quantità e dalla direzione dei *flussi* di calore e lavoro che si verificano *durante* una trasformazione del sistema.

Per la convenzione dei segni adottata: $\Delta U = Q - L$

Per un sistema *isolato* (non scambia materia né energia) l'equazione che esprime il primo principio diventa $\Delta U = 0$

N.B. *L'Universo* (inteso come *sistema + ambiente*) costituisce un sistema isolato, cosicché un altro modo di enunciare il primo principio è che *l'energia dell'universo è costante*

$$\Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{ambiente}} = \Delta U_{\text{universo}} = 0$$

Pertanto, in una qualsiasi *trasformazione* l'energia viene *trasferita* dal sistema all'ambiente o viceversa, ma nella ripartizione tra sistema ed ambiente, *la quantità totale di energia resta costante*.

Primo principio: *l'energia si trasforma da una forma all'altra, ma non può essere né creata né distrutta.*

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Sistema chiuso $\Delta U = Q - L$ **Sistema isolato** $\Delta U = 0$

Per un sistema *aperto* (scambia calore, lavoro e massa, cioè materia che entra o esce dal sistema) l'equazione che esprime il primo principio diventa

$$\Delta U = Q - L + E$$

dove E è un termine che rappresenta la variazione di energia legata alla variazione di massa (in entrata o in uscita) del sistema.

Capacità termica, calore specifico e calore molare

Il *calore* è una forma di energia che si trasmette spontaneamente da un corpo più caldo ad uno più freddo e può essere misurata con un *calorimetro*.

La *capacità termica* di una sostanza, a volume o a pressione costante, è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado (Kelvin o centigrado) la temperatura del sistema. Le sue unità di misura sono pertanto J K^{-1} o $\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$.

Il *calore specifico* è la capacità termica riferita ad un *kilogrammo* di sostanza a pressione (c_p) o volume costante (c_V).

Le sue unità di misura sono: $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ o $\text{J }^\circ\text{C}^{-1} \text{kg}^{-1}$

Il *calore molare*, o *capacità termica molare*, a pressione costante (C_p) o a volume costante (C_V), è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di *una mole* di sostanza.

Le sue unità di misura sono $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ o $\text{J }^\circ\text{C}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

N.B. Entro intervalli di temperatura relativamente piccoli, sia C_p che C_V possono essere considerati praticamente costanti.

Capacità termica, calore specifico e calore molare

Quindi, per definizione:

il calore scambiato dal sistema mantenendo il *volume costante* vale:

$$Q_V = C_V \Delta T$$

Nel caso di variazioni infinitesime: $dQ_V = C_V dT$

Analogamente, a *pressione costante*:

$$Q_P = C_P \Delta T$$

Nel caso di variazioni infinitesime: $dQ_P = C_P dT$

Capacità termica, calore specifico e calore molare

Nel caso di una trasformazione *isocora* ($\Delta V = 0$), risulta $P\Delta V = 0$ e quindi $L = 0$ cioè, se il sistema non varia le sue dimensioni, allora non può scambiare lavoro (*meccanico*).

In questo caso $\Delta U = Q - L = Q_V$

quindi dalla $Q_V = C_V \Delta T$ si ricava: $C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$

Mentre per una trasformazione *isobara*, il lavoro compiuto dal sistema contro una pressione **esterna** costante è $L = P\Delta V$, da cui:

$$\Delta U = Q - L = Q_P - P\Delta V \quad \text{da cui:} \quad Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

quindi dalla $Q_P = C_P \Delta T$ si ricava: $C_P = \frac{\Delta(U + PV)}{\Delta T} = \frac{(\Delta U + P\Delta V)}{\Delta T}$

N.B. C_P è maggiore di C_V in ragione del lavoro meccanico di tipo PV

Infatti, nella trasformazione *isobara* parte del calore assorbito dal sistema serve per compiere un *lavoro di espansione*, che è invece assente nella trasformazione *isocora* (ovvero, per ottenere la stessa ΔT , il processo *isobaro* richiede più calore per un dato sistema).

Capacità termica, calore specifico e calore molare

Relazione quantitativa tra C_P e C_V (Julius Robert von Mayer)

Scaldando una mole di gas ideale da T_1 a T_2 (ΔT) a $P = \text{cost}$ il volume varia da V_1 a V_2 (ΔV) dall'equazione di stato dei gas: $P\Delta V = R\Delta T$

ovvero: $R = \frac{P\Delta V}{\Delta T}$

Quindi dalla $C_P = \frac{(\Delta U + P\Delta V)}{\Delta T} = C_V + \frac{P\Delta V}{\Delta T} = C_V + R$

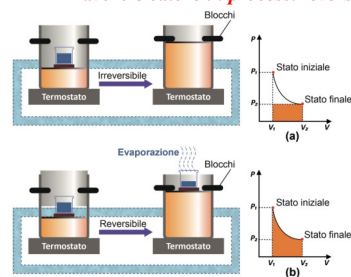
ovvero: $C_P - C_V = R$

La costante dei gas R rappresenta il lavoro di espansione compiuto da una mole di gas ideale a pressione costante in seguito ad un aumento di temperatura pari ad 1 K

Inoltre, per il gas ideale, il rapporto tra i calori specifici (γ) risulta:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{(C_V + R)}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} > 1$$

Lavoro e calore in processi reversibili ed irreversibili



a) Espansione isoterma irreversibile: la pressione sul pistone (P_{ext}) viene diminuita bruscamente al valore P_2 (togliendo il recipiente con l'acqua da sopra il pistone) per cui il volume del gas aumenta da V_1 a V_2 (**N.B.** la pressione del gas (P_{int}) è uguale alla pressione P_{ext} solo nello stato finale).

b) Espansione isoterma reversibile: si lascia evaporare l'acqua lentamente (**N.B.** in ogni istante $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$)

Si noti che, indipendentemente dal modo di condurre l'espansione **isoterma**, per la legge di Boyle: $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Lavoro e calore in processi reversibili ed irreversibili

a) Espansione isoterma irreversibile: il lavoro compiuto dal sistema (positivo per la convenzione adottata) sarà espresso dalla relazione:

$$L_{irr} = P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_2(V_2 - V_1)$$

area arancione in (a)

b) Espansione isoterma reversibile: in ogni istante $P_{int} = P_{ext}$, il lavoro compiuto dal sistema, area arancione in (b), sarà espresso dalla relazione:

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

N.B. ricordando che $P_1 V_1 = P_2 V_2$ si può anche scrivere $L_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

Lavoro e calore in processi reversibili ed irreversibili

a) Espansione isoterma irreversibile:

$$L_{irr} = P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_2(V_2 - V_1)$$

b) Espansione isoterma reversibile:

$$L_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Il confronto tra le aree arancioni evidenzia che nonostante il gas compia in entrambi i casi un'espansione che comporta la stessa variazione di pressione ($P_1 \rightarrow P_2$) e di volume ($V_1 \rightarrow V_2$), risulta $L_{rev} > L_{irr}$

Il lavoro non è una funzione di stato, ma una *funzione di processo* poiché dipende dal modo in cui si compie la trasformazione

Lavoro e calore in processi reversibili ed irreversibili

a) Espansione isoterma irreversibile:

$$L_{irr} = P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_2(V_2 - V_1)$$

b) Espansione isoterma reversibile:

$$L_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Per il 1° principio ($\Delta U = Q - L$) dall'uguaglianza $Q_{rev} - L_{rev} = Q_{irr} - L_{irr}$ ed avendo trovato che $L_{rev} - L_{irr} > 0$ essendo U una funzione di stato ($\Delta U_{rev} = \Delta U_{irr}$) si ricava $Q_{rev} - Q_{irr} = L_{rev} - L_{irr}$ deve essere anche $Q_{rev} - Q_{irr} > 0$, cioè: $Q_{rev} > Q_{irr}$

N.B. calore e lavoro sono energie transienti che si manifestano durante la trasformazione del sistema, mentre l'energia interna è funzione di stato.

ENTALPIA

Definendo l'entalpia H come $H = U + PV$ avendo visto in precedenza che $C_p = \frac{\Delta(U + PV)}{\Delta T}$ risulta immediatamente ed essendo anche $Q_p = C_p \Delta T$ risulta infine $\Delta H = Q_p$

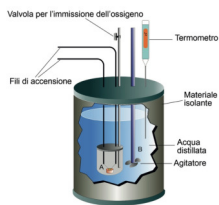
N.B. U e V sono grandezze di stato estensive, mentre P è una variabile di stato intensiva, pertanto anche l'entalpia è una *funzione di stato estensiva* e la sua **variazione** a seguito di una **trasformazione** non dipende dal cammino percorso, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale:

$$\Delta H = H_{finale} - H_{iniziale}$$

N.B. ΔH dipende dalla temperatura; tuttavia, per intervalli di temperatura sufficientemente piccoli, essa può essere considerata costante.

N.B. $\Delta H = Q_p$ significa che ΔH si identifica con il calore scambiato nelle reazioni chimiche (tonalità termica) che avvengono a pressione costante (Q_p). In queste condizioni, ed in assenza di forme di lavoro diverse dal lavoro "meccanico" PV , la funzione di stato entalpia tiene automaticamente conto di quella parte di energia spesa come lavoro di espansione o di compressione.

TONALITA' TERMICA - CALORIMETRO



Calorimetro (adiabatico) per la misura dei calori di combustione a $P = \text{cost}$

Il calore sviluppato dalla reazione nel vaso di reazione A si ricava misurando la variazione di temperatura ΔT del bagno termico B tramite il termometro.

Infatti, data la natura adiabatica dell'apparato

$$Q_{\text{reazione}} = \Delta H = -Q_{\text{calorimetro}}$$

La quantità $Q_{\text{calorimetro}}$ è correlata al ΔT (la variazione di temperatura dovuta alla reazione) ed alla capacità termica del calorimetro ($C_{\text{calorimetro}}$) dalla relazione:

$$Q_{\text{calorimetro}} = C_{\text{calorimetro}} \Delta T$$

Dalla definizione di entalpia $H = U + PV$

ΔH di una generica trasformazione si esprime come $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$

che per trasformazioni che avvengono a *pressione costante* ($\Delta P = 0$) diventa

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V$$

mentre per trasformazioni che avvengono a *volume costante* ($\Delta V = 0$) diventa

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V\Delta P$$

TONALITA' TERMICA - CALORIMETRO

Per trasformazioni che avvengono a *volume costante* ($\Delta V = 0$)

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V\Delta P$$

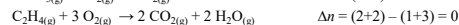
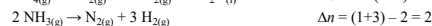
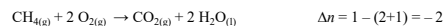
Per una trasformazione chimica che coinvolga una o più specie allo stato gassoso (ideale) e che avvenga a T e V costanti, una variazione di pressione ΔP deve essere necessariamente correlata ad una *variazione* del numero di moli Δn durante il processo, tramite la relazione

$$\Delta P = \Delta n RT / V$$

quindi

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

in cui Δn può assumere valori positivi, negativi o essere nulla



N.B. In quest'ultimo caso particolare: $\Delta n RT = 0$ cosicché $\Delta H = \Delta U$ (cioè $Q_p = Q_V$)

Infine, per trasformazioni a *pressione e volume costanti*, dalla

$$\Delta H = \Delta(U + PV)$$

risulta, evidentemente $\Delta H = \Delta U$