

# TERMODINAMICA

**SISTEMA** = "zona di spazio" dove avviene il processo

**AMBIENTE** = circonda il sistema; è dove si compiono le osservazioni relative all'energia che penetra nel sistema o ne emerge

**UNIVERSO** = sistema + ambiente



esistono tre tipi di sistema:

- **APERTO**: è in grado di scambiare con l'ambiente sia materia sia energia
- **CHIUSO**: contiene una quantità determinata e costante di materia, però può scambiare energia con l'ambiente
- **ISOLATO**: non scambia né energia né materia con l'ambiente.

## il lavoro

il lavoro esprime il moto effettuato contro una forza opponente.

$$\text{lavoro} = \text{forza} \times \text{spostamento}$$

ENERGIA È LA CAPACITÀ DI UN SISTEMA DI COMPIERE LAVORO.

Le riserve totali di energia di un sistema prendono il nome di **ENERGIA INTERNA, U**.

l'energia interna di un sistema varia durante il compimento di lavoro.

consideriamo  $w$  l'energia trasferita al sistema compiendo lavoro su di esso:

- $w > 0$  → se si compie lavoro sul sistema
- $w < 0$  → se il sistema compie lavoro
- $\Delta U = w$  in assenza di altre trasformazioni.

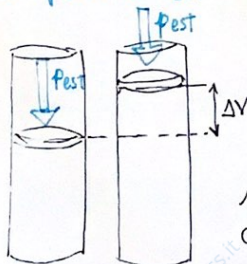
## tipi di lavoro

- espansione	$w = -P_{est} \Delta V$	$P_{est}$ = pressione esterna
- trazione	$w = f \Delta l$	$f$ = tensione
- sollevamento di un peso	$w = mg \Delta h$	

un sistema può effettuare due tipi di lavoro:

- **LAVORO DI ESPANSIONE**: il lavoro che scaturisce da una variazione di volume del sistema
- **LAVORO NON ESPANSIVO**: non comporta una variazione di volume del sistema.

lavoro effettuato quando il sistema si espande del volume  $\Delta V$  e la pressione esterna è pari a  $P_{est}$



$$w = -P_{est} \cdot \Delta V \quad (*)$$

vale solamente quando la  $P_{est}$  è costante durante l'intera durata dell'espansione

se nulla resiste all'espansione, il lavoro non sussiste; l'espansione contro pressione nulla si dice **ESPANSIONE LIBERA**.

⊕ sapendo  $P = \frac{F}{A} \rightarrow F = P \cdot A \rightarrow w = P_{est} \cdot A \cdot \text{distanza} \rightarrow d = \frac{\Delta V}{A} \rightarrow w = P_{est} \cdot A \cdot \frac{\Delta V}{A} = P_{est} \cdot \Delta V$  il sistema compie lavoro →  $w < 0$

lavoro dell'espansione isoterma (a  $T$  costante) reversibile di un gas ideale dal volume  $V_1$  a quello finale  $V_2$

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$n$  = quantità di molecole di gas  
 $T$  = temperatura assoluta

⊕ **PROCESSO REVERSIBILE**: PUÒ ESSERE INVERTITO DA UNA VARIAZIONE INFINITAMENTE PICCOLA DI UNA VARIABILE.

IL LAVORO CHE UN SISTEMA PUÒ COMPIERE È MASSIMO SE IL PROCESSO È REVERSIBILE.

nel caso dell'espansione isoterma del gas ideale, se si aumentasse di un infinitesimo la pressione esterna in uno stadio qualsiasi dell'espansione, il pistone si sposterebbe verso l'interno e non verso l'esterno.

→ ne consegue che il lavoro compiuto nel corso dell'espansione reversibile del gas è il massimo lavoro di espansione possibile.

## il calore

IL CALORE È L'ENERGIA TRASFERITA IN VIRTÙ DI UNA DIFFERENZA DI TEMPERATURA

DENOTIAMO  $q$  L'ENERGIA CHE VIENE TRASFERITA AL SISTEMA IN FORMA DI CALORE.

in assenza di altre trasformazioni,  $\Delta U = q$

- $q > 0$  se l'energia entra nel sistema come calore e l'energia interna aumenta
- $q < 0$  se l'energia lascia il sistema come calore e l'energia interna diminuisce

$$[q] = \text{J} \quad 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

ESISTONO DUE TIPI DI PARETI CHE SEPARANO IL SISTEMA DAL SUO AMBIENTE

- parete **ADIABATICA** non permette il trasferimento di energia sotto forma di calore
- parete **DIATERMICA** consente invece il trasferimento di energia sotto forma di calore tra il sistema e l'ambiente.

per conoscere la  $\Delta T$  in una quantità di energia trasferita come calore bisogna conoscere la **CAPACITÀ TERMICA** ovvero il rapporto tra:

$$\text{capacità termica} = \frac{\text{calore acquistato}}{\text{innalzamento temperatura}} \rightarrow C = \frac{q}{\Delta T}$$

→ una capacità termica elevata implica che una data quantità di calore determina solo un piccolo innalzamento della temperatura.

→ una capacità termica piccola implica che anche un piccolo trasferimento di calore determina un grande innalzamento della temperatura.

la capacità termica è una **PROPRIETÀ ESTENSIVA**: quanto più consistente è il campione, tanto più calore occorre per innalzare la temperatura in una certa misura.

• CAPACITÀ TERMICA SPECIFICA ~ "calore specifico"  $C_s = \frac{C}{m}$

$$\text{sapendo } C = m \cdot C_s \rightarrow q = C \cdot \Delta T = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

• CAPACITÀ TERMICA MOLARE  $C_m = \frac{C}{n}$

## IL CALORIMETRO

dispositivo nel quale si registra l'energia trasferita in forma di calore osservando la variazione di temperatura prodotta dal processo al suo interno

il calore perso dalla reazione viene acquistato dal calorimetro  $q_{\text{cal}} = -q = C_{\text{cal}} \Delta T$

se un sistema compie solo lavoro  $\Delta U = w$

se un sistema scambia energia solo in forma di calore  $\Delta U = q$

IN GENERALE LA VARIAZIONE DELL'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA È IL RISULTATO COMPLESSIVO DI ENTRAMBI I TIPI DI TRASFERIMENTO, per cui si scrive

$$\Delta U = q + w$$

L'unico modo di modificare l'energia interna di un sistema chiuso consiste nel trasferirvi energia come calore o come lavoro.

↳ **PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA**

"L'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA ISOLATO È COSTANTE"

L'ENERGIA INTERNA È UNA **FUNZIONE DI STATO** OVVERO UNA PROPRIETÀ CHE DIPENDE ESCLUSIVAMENTE DALLO STATO ATTUALE DEL SISTEMA ED È INDIPENDENTE DAL PERCORSO SEQUITO PER RAGGIUNGERLO

La natura di funzione di stato dell'energia interna autorizza a scegliere qualsiasi percorso con venga tra gli stati iniziale e finale di un sistema e a calcolare  $\Delta U$  sulla base di tale percorso.

$\Delta U = 0$

per un gas ideale che si espande (o si comprime) isotermicamente  $\rightarrow$  E cinetica e U totale (U = energia potenziale) rimangono immutate  $\rightarrow \Delta U = 0$

!! LAVORO E CALORE NON SONO FUNZIONI DI STATO

## L'ENTALPIA

L'ENTALPIA È LA FUNZIONE DI STATO CHE CONSENTE DI TENER TRACCIA DELLE PERDITE ENERGETICHE IN FORMA DI LAVORO DI ESPANSIONE DURANTE I TRASFERIMENTI DI CALORE A PRESSIONE COSTANTE

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

variazione di entalpia di un sistema è uguale al calore rilasciato o orbito a pressione costante.  $\rightarrow \Delta H = q$

per le reazioni esotermiche:  $\Delta H < 0$ ; per le reazioni endotermiche:  $\Delta H > 0$

sapendo  $\Delta U = q \xrightarrow{C = \frac{q}{\Delta t}}$   $C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$   $\approx$  in modo simile  $C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$   
 capacità termica a volume costante      capacità termica a pressione costante

Le capacità termiche molari si denotano con  $C_{v,m}$  e  $C_{p,m}$  e si relazionano

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

**FOCUS: GAS IDEALI**

Teorema dell'equipartizione: implica che l'energia interna molare del gas ideale monatomico alla temperatura T sia  $U_m = \frac{3}{2}RT$

Le molecole di un gas possono muoversi in vari modi, ognuno dei quali può essere un grado di accumulare energia.

- ENERGIA TRASLAZIONALE: l'energia di un atomo o di una molecola che si muove nello spazio
- ENERGIA ROTAZIONALE: l'energia associata al moto di rotazione di una molecola.
- ENERGIA VIBRAZIONALE

il valore medio di ciascun contributo di secondo grado all'energia di una molecola presente in un campione alla temperatura  $T$  è uguale a  $\frac{1}{2}kT$  con  $k$  = costante di Boltzmann

$$L = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$$L \rightarrow R = N_A \cdot k$$

l'energia cinetica traslazionale è legata a una sola direzione.

l'energia cinetica traslazionale TOTALE sarà quindi la somma di tutti i moti lungo le direzioni  $x, y, z$ , ciascuno dei quali contribuisce per  $\frac{1}{2}kT$  all'energia interna della molecola.

$$U_m(\text{traslazione}) = \frac{3}{2}RT \quad (\text{SOLO TRASLAZIONALE})$$

molecola lineare (può ruotare intorno a due assi perpendicolari alla congiungente gli atomi)  $\rightarrow$  moto rotazionale

$$U_m(\text{rotazione, lineare}) = RT + \frac{3}{2}RT \quad (\text{TRASLAZIONALE} + \text{ROTAZIONALE IN DUE SENSI})$$

$$U_m(\text{rotazione, non lineare}) = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT \quad (\text{TRASLAZIONALE} + \text{ROTAZIONALE COMPLETO})$$

secondo grado

$$C_{v,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T}$$

gas monoatomico  $\rightarrow U_m = \frac{3}{2}RT \rightarrow C_{v,m} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

molecola lineare  $\rightarrow C_{v,m} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T + R\Delta T}{\Delta T} = \frac{5}{2}R \rightarrow C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

molecola non lineare  $\rightarrow C_{v,m} = 3R \rightarrow C_{p,m} = 4R$

### LE DIVERSE ENTALPIE:

- ENTALPIA DI VAPORIZZAZIONE  $\Delta H_{vap} = H_m(\text{vapore}) - H_m(\text{liquido})$
- ENTALPIA DI FUSIONE  $\Delta H_f = H_m(\text{liquido}) - H_m(\text{solido})$
- ENTALPIA DI CONGELAMENTO  $\Delta H_{cong}$ : è il processo inverso della fusione  $\rightarrow \Delta H_{cong} = -\Delta H_f$
- ENTALPIA DI SUBLIMAZIONE  $\Delta H_{subl} = H_m(\text{vapore}) - H_m(\text{solido})$   
 $\Delta H_{subl} = \Delta H_f + \Delta H_{vap}$

l'entalpia dei cambiamenti finici si calcola in  $\frac{kJ}{mol}$

I CALOMETRI A PRESSIONE COSTANTE E A VOLUME COSTANTE MISURANO VARIAZIONI DI DUE DIVERSE FUNZIONI DI STATO: A VOLUME COSTANTE IL CALORE TRASFERITO SI INTERPRETA COME  $\Delta U$ ; A PRESSIONE COSTANTE COME  $\Delta H$ . PUÒ ESSERE NECESSARIO, ALLE VOLTE, CONVERTIRE IN  $\Delta H$  IL VALORE MISURATO DI  $\Delta U$ .

→ NEL CORSO DI REAZIONI CHE NON PRODUCONO E NON CONSUMANO GAS si compie ben poco lavoro di espansione e si può assumere  $\Delta H \approx \Delta U$

se invece la reazione vede la FORMAZIONE DI GAS si può assumere  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} R$   
con  $\Delta n_{gas} = n_2(g) - n_1$

### entalpia standard di reazione

STATO STANDARD ~ pressione esatta di 1 bar

~ si riferisce di solito a 25°C (298,15K) ma la T non entra nella definizione dello stato standard

entalpia standard di reazione  $\Delta H^\circ$  è l'entalpia di reazione quando i reagenti nei propri stati standard si convertono nei prodotti nei propri stati standard

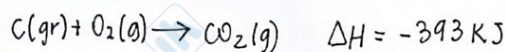
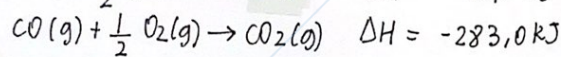
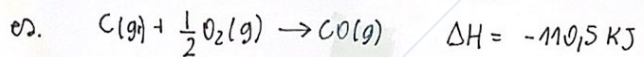
### entalpia standard di combustione $\Delta H_c^\circ$

È L'ENTALPIA PER MOLE DI SOSTANZA BRUCIATA IN UNA COMBUSTIONE IN CONDIZIONI STANDARD

$$[\Delta H_c^\circ] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\Delta H_{\text{reaz}}^\circ = n_c \cdot \Delta H_c^\circ \text{comb})$$

### Legge di Hess

L'ENTALPIA DI REAZIONE COMPLESSIVA È LA SOMMA DELLE ENTALPIE DI REAZIONE DEI SINGOLI STADI NEI QUALI SI PUÒ SUDDIVIDERE LA REAZIONE.



ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE  $\Delta H_f^\circ$  di una sostanza coincide con l'entalpia standard di reazione per mole di unità formula per la formazione della sostanza dagli elementi componenti considerati nella propria forma più stabile.

$$[\Delta H_f^\circ] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol di sostanza}}$$

→ l'entalpia standard di formazione di un elemento nella sua forma più stabile è nulla.

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reagenti})$$

con l'aumento della temperatura l'entalpia dei reagenti e dei prodotti aumenta anch'essa.

LEGGE DI KIACHHOFF:  $\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \times \Delta C_p$

$$\text{con } \Delta C_p = \sum n \cdot C_{p,m} (\text{prodotti}) - \sum n \cdot C_{p,m} (\text{reagenti})$$

### CICLO DI BORN-HABER

dato un solido, la differenza di entalpia molare tra il solido e il gas costituito dagli ioni ampiamente separati si definisce ENTALPIA RETICOLARE del solido stesso

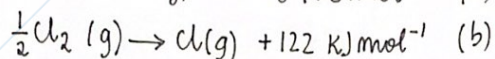
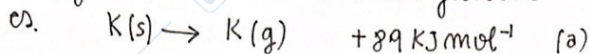
$$\Delta H_L = H_m(\text{ioni}, g) - H_m(\text{solido})$$

l'entalpia reticolare può essere identificata con il calore necessario a vaporizzare il solido in ioni ampiamente distanziati, a pressione costante.

→ le entalpie reticolari differiscono dalle energie reticolari solamente di pochi joule a mole e possono essere interpretate in modo analogo.

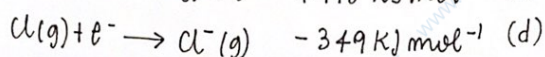
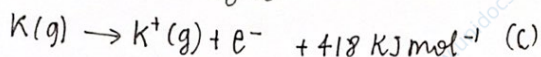
l'entalpia reticolare non può essere misurata direttamente, ma, essendo una funzione di stato, la si può ricavare sfruttando il CICLO DI BORN-HABER

- dissociazione gli atomi al loro stato gassoso - considero la loro  $\Delta H_f$



- ionizzo gli atomi sempre allo stato gassoso.

per questo passaggio, purché non vi occorra una pressione elevatissima, si possono usare le energie di ionizzazione e di affinità elettronica, facendo attenzione al segno



- fermo il solido ionico (cui corrisponde l'entalpia reticolare con segno invertito,  $-\Delta H_L$ )  $\text{KCl}(s) \rightarrow \text{K}(s) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) - (-437) \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_L = (\{a+b\} + \{b+c\} - \{e\}) = (89 + 122 + 418 - 349 - (-437)) = 717 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### ENTALPIA di LEGAME

l'entalpia di legame è il calore necessario a pressione costante per scindere un TIPO SPECIFICO DI LEGAME COVALENTE.

corrisponde alla differenza tra l'entalpia standard molare della molecola X-Y e i suoi frammenti X+Y

$$\Delta H_B(X-Y) = \{H_m^\circ(X,g) + H_m^\circ(Y,g)\} - H_m^\circ(X-Y,g)$$

$$\Delta H_f^\circ = \sum n H_{\text{legame}}(\text{rotti}) - \sum n H_{\text{legame}}(\text{formati})$$

FORMULE ESSENZIALI ☺

# ENTROPIA

**TRASFORMAZIONE SPONTANEA** = è un cambiamento che tende a verificarsi senza che intervenga alcuna influenza esterna

un **CAMBIOAMENTO NON SPONTANEO** può essere realizzato solo compiendo lavoro.

## SECONDA LEGGE TERMODINAMICA

"L'ENTROPIA DI UN SISTEMA ISOLATO AUMENTA NEL CORSO DI QUALSIASI TRASFORMAZIONE SPONTANEA"

la progressione naturale di un sistema e del suo ambiente va dall'ordine al disordine.

A condizione che la temperatura sia costante, la variazione di entropia di un sistema può essere ricavata:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

energia deve essere trasferita reversibilmente  
 $[\Delta S] = \text{JK}^{-1}$

l'entropia è una funzione di stato.

$\Delta S$  cresce se → aumento disordine ~ aumenta il n° di particelle  
 → si va verso uno stato più disordinato  
 gas > liquido > solido

## CALCOLO DI ALCUNI TIPI SPECIFICI DI ENTROPIA:

- variazione di entropia che un gas ideale registra espandendosi isotermicamente da  $V_1$  a  $V_2$   
 o da  $P_1$  a  $P_2$ .

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

- variazione di entropia che ha luogo riscaldando un sistema da  $T_1$  a  $T_2$

$$\Delta S = C \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

dove  $C$  = capacità termica del sistema

$\left\{ \begin{array}{l} C_V \text{ se il volume è costante} \\ C_P \text{ se la pressione è costante} \end{array} \right.$

- entropia di vaporizzazione  
 alla temperatura di ebollizione

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

- entropia standard di fusione  
 alla temperatura di fusione

$$\Delta S^\circ_{fus} = \frac{\Delta H^\circ_{fus}}{T_f}$$

## FORMULA DI BOLTZMANN

$$S = k \cdot \ln W$$

**ENTROPIA STATISTICA**

$k$  = costante di Boltzmann =  $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$W$  = numero di modi in cui è possibile organizzare gli atomi o le molecole del campione mantenendone uguale l'energia totale.

ciascuna disposizione configura un diverso **microstato**.

## TERZA LEGGE TERMODINAMICA

"L'ENTROPIA DI TUTTI I CISTALLI PERFETTI SI APPROSSIMA A ZERO AL TENDERE A ZERO DELLA TEMPERATURA ASSOLUTA"

$$\text{se } W=1 \Rightarrow \ln 1=0 \Rightarrow S=0$$

i "cristalli perfetti", infatti, sono sostanze nelle quali gli atomi godono tutti di una DISPOSIZIONE PERFETTAMENTE ORDINATA, quindi esente da disordine posizionale. Con  $T \rightarrow 0$  si implica anche l'assenza di agitazione termica.

→ al di sopra di  $T=0$  l'entropia di qualunque sostanza deve essere  $> 0$ .

### entropia standard di reazione

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot S_m^\circ (\text{prodotti}) - \sum n \cdot S_m^\circ (\text{reagenti})$$

$\Delta S^\circ > 0$  se la reazione comporta una produzione netta di gas

$\Delta S^\circ < 0$  nel caso in cui i gas vengono consumati.

per interpretare correttamente la seconda legge della termodinamica occorre considerare qualunque sistema come parte di un sistema isolato più grande, che comprende anche l'ambiente del sistema in esame.

IL PROCESSO CONSIDERATO SARÀ SPONTANEO SOLO SE È POSITIVA LA SOMMA DELLE VARIAZIONI ENTROPICHE DEL SISTEMA E DELL'AMBIENTE, CIOÈ LA VARIAZIONE totale DELL'ENTROPIA.

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{AMBIENTE}}$$

### entropia dell'ambiente

$\Delta S_{\text{amb}} > 0$  se il processo è esotermico, allora nell'ambiente viene liberato calore e la sua entropia aumenta

$\Delta S_{\text{amb}} < 0$  se il processo è endotermico, l'ambiente cede calore e la sua entropia diminuisce.

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-\Delta H}{T} \text{ a temperatura e pressione costanti.}$$

### LA VARIAZIONE COMPLESSIVA DELL'ENTROPIA ~ spontaneità

$\Delta S_{\text{sistema}}$	$\Delta S_{\text{ambiente}}$	$\Delta S_{\text{totale}}$	carattere
+	+	+	spontaneo
-	-	-	non spontaneo
+	-		spontaneo se $ \Delta S_{\text{s}}  >  \Delta S_{\text{amb}} $
-	+		spontaneo se $ \Delta S_{\text{amb}}  >  \Delta S_{\text{s}} $

↳ per avvenire spontaneamente ogni reazione endotermica si deve accompagnare a un maggiore disordine del sistema che prevale sulla diminuzione di entropia dell'ambiente.

**disuguaglianza di Clausius**  $\Delta S \geq \frac{q}{T}$  per i processi reversibili

sistema isolato  $\rightarrow$  no scambio calore  $\rightarrow q=0 \rightarrow \Delta S \geq 0$

## ENERGIA LIBERA di GIBBS

sapendo  $\Delta S_{Tot} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{amb}$

per un processo che si svolga a temperatura e a pressione costanti l'entropia dell'ambiente è data  $\Delta S_{amb} = \frac{-\Delta H}{T}$

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H}{T}$$

→ **ENERGIA LIBERA DI GIBBS:**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  a T costante.

i fattori che favoriscono lo svolgimento spontaneo dei processi

$\Delta H$	$\Delta S$	spontaneo?
-	+	sì, $\Delta G < 0$
-	-	sì, se $ T\Delta S  <  \Delta H $ , $\Delta G < 0$ (solo se T bassa)
+	+	sì, se $T\Delta S > \Delta H$ , $\Delta G < 0$ (solo se T alto)
+	-	no, $\Delta G > 0$

