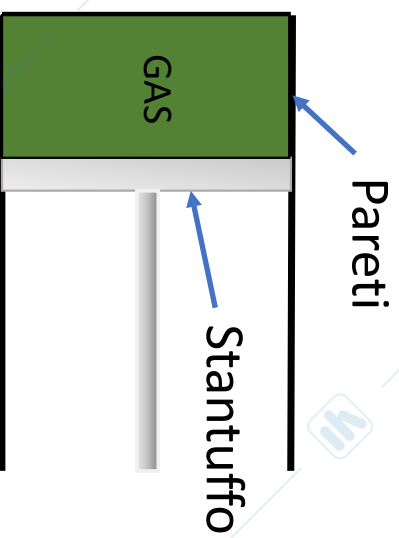


Espansione di un gas

Consideriamo in sistema isolato costituito da un gas contenuto in un cilindro avente uno stantuffo inizialmente bloccato.

Le pareti che definiscono il confine del sistema sono fisse, rigide, impermeabili e adiabatiche

- *Rigida e fissa* → *volume costante*
- *impermeabile al trasporto di materia* → *le moli sono costanti*
- *adiabaticità* → *calore scambiato nullo, temperatura costante*



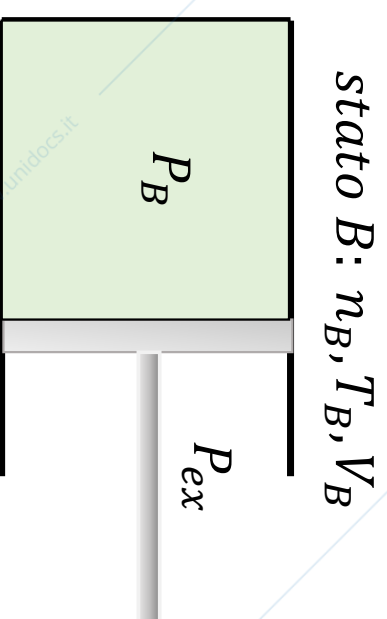
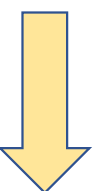
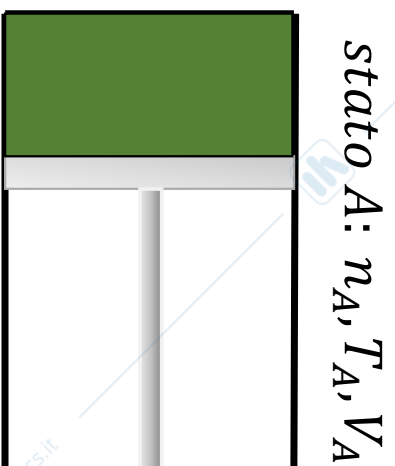
Se rendiamo lo stantuffo mobile (rimozione di un vincolo), il sistema non è più in equilibrio.

Il sistema evolve a una nuova situazione di equilibrio compatibile con i vincoli rimasti.

Si ha un'espansione (o compressione) fino a raggiungere l'equilibrio meccanico con l'ambiente.

$$P_B = P_{ex}$$

Il passaggio di un sistema da uno stato termodinamico iniziale A ad uno finale B è detto trasformazione/processo termodinamico.



Il passaggio di un sistema da uno stato termodinamico iniziale A ad uno finale B è detto trasformazione/processo termodinamico.

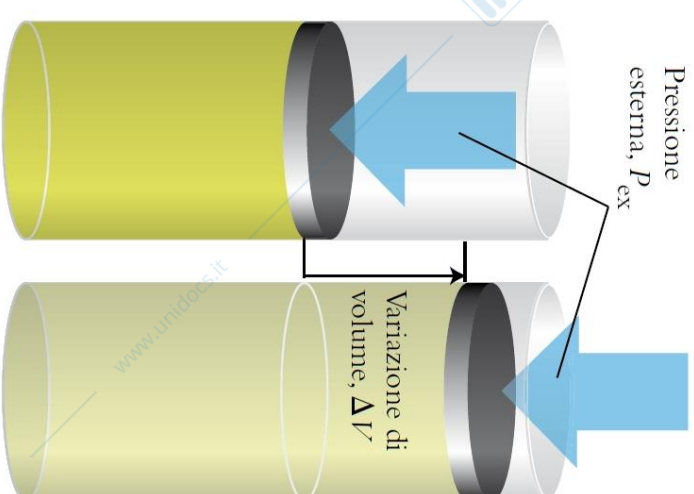
Il lavoro compiuto dal sistema dipende dalla trasformazione ed è uguale a

$$W = - \int_{A_V}^B F dx = - \int_{A_V}^B P_{ex} A dx = - \int_{A_V}^B P_{ex} dV \quad (\text{convenzione fisica})$$

γ : trasformazione termodinamica dallo stato A allo stato B

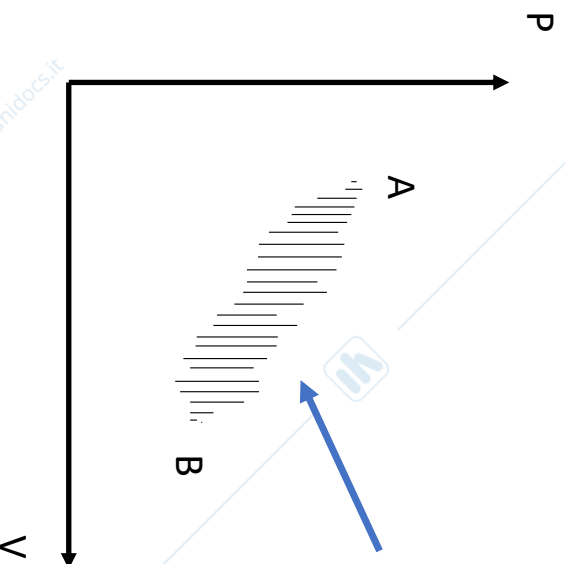
Se la pressione esterna è costante

$$W = -P_{ex}(V_B - V_A) \quad (\text{convenzione fisica})$$



In generale, **durante la trasformazione il sistema non è descrivibile con delle variabili di stato.**

- Le proprietà fisiche intensive (temperatura, pressione, densità ecc.) hanno valori diversi nelle differenti regioni del sistema.
- I gradienti di pressione provocano movimenti macroscopici del fluido all'interno del sistema e si hanno fenomeni dissipativi legati ai gradienti di velocità.
- I gradienti di temperatura generano scambi interni di calore.



A un determinato volume non è associabile un unico valore di pressione.

Trasformazioni quasi-statiche ed equilibrio interno

Per lo sviluppo della teoria termodinamica, è utile introdurre delle **trasformazioni ideali in cui la trasformazione del sistema sia esprimibile in funzione delle variabili di stato.**

Nell'espansione di un gas nel sistema cilindro-stantuffo, è necessario che in ogni istante la pressione e la temperatura siano le stesse in ogni punto del sistema.

Il sistema in queste condizioni è detto in **equilibrio interno: ogni sua parte è in equilibrio con le rimanenti.**

Nell'espansione reale, lo spostamento dello stantuffo crea una minore pressione in prossimità della sua superficie interna. Lo squilibrio è compensato dal sistema mediante la migrazione di molecole gassose fino a riequilibrare la pressione.

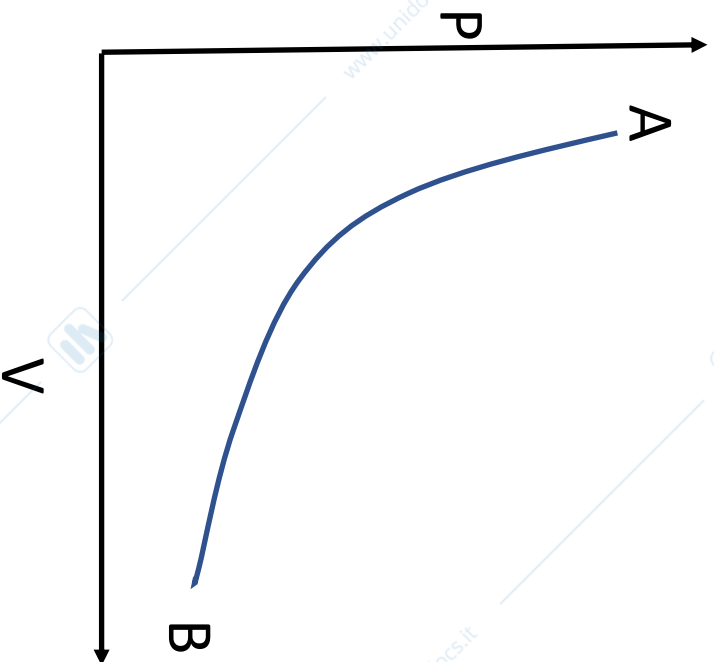
Se l'espansione è **sufficientemente lenta** da rendere trascurabile il tempo necessario al sistema per compensare la sua perturbazione allora il sistema rimane in **equilibrio interno** durante tutta la trasformazione.

Una trasformazione di questo tipo è detta **quasi-statica**.

Espansione quasi-statica di un gas

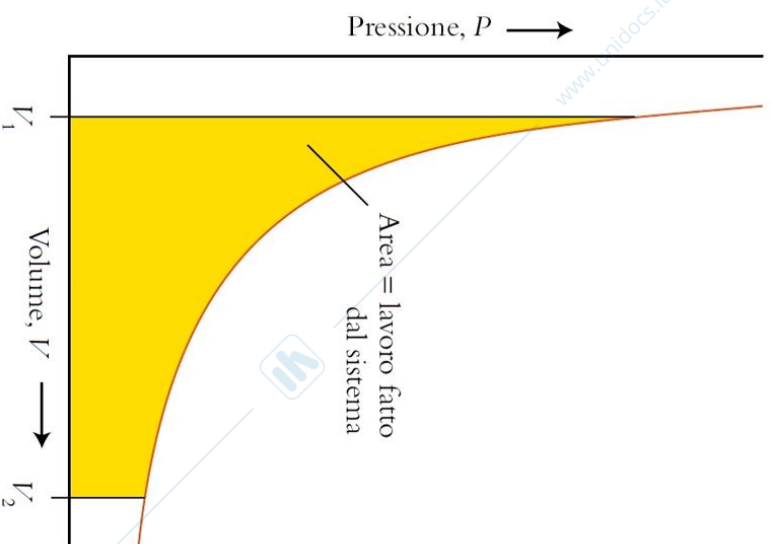
Se l'espansione del gas è quasi-statica, ad ogni volume sia ha un unico valore di pressione e di temperatura in ogni parte del sistema.

La trasformazione è rappresentabile in un diagramma pressione-volume.



Espansione reversibile di un gas

In una trasformazione quasi-statica **il sistema è in equilibrio interno, ma non è necessariamente in equilibrio con l'ambiente**. Ad esempio, l'attrito tra lo stantuffo e il cilindro potrebbe essere così elevato da rendere l'espansione quasi-statica ($P \neq P_{ex}$).



Una trasformazione quasi-statica in cui il sistema è in equilibrio con l'ambiente è detta trasformazione reversibile.

In una trasformazione reversibile il lavoro è calcolabile nota la variazione delle variabili di stato lungo la trasformazione.

$$P = P_{ex} \quad \Rightarrow \quad W = - \int_{A_Y}^B P_{ex} dV = - \int_{A_Y}^B P dV \text{ (conv. fisica)}$$

Il lavoro è uguale all'area sottesa nel diagramma PV **solo se la trasformazione è reversibile**.

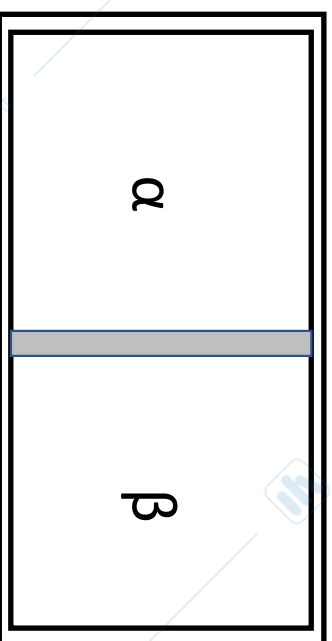
Sistemi composti

Un sistema costituito da più sottosistemi e vincoli interni è detto **sistema composto**.

Consideriamo un **sistema isolato** in equilibrio termodinamico costituito da **due sottosistemi α e β** separati da una parete fissa, rigida, impermeabile e adiabatica.

La parete impone al sistema i seguenti **vincoli interni**:

- **Rigida e fissa** → **volume costante**
- **impermeabile al trasporto di materia** → **le moli sono costanti**
- **adiabaticità** → **calore scambiato nullo, temperature costanti**



Allo stato iniziale A il sistema è in equilibrio ed è definito dalle seguenti variabili:

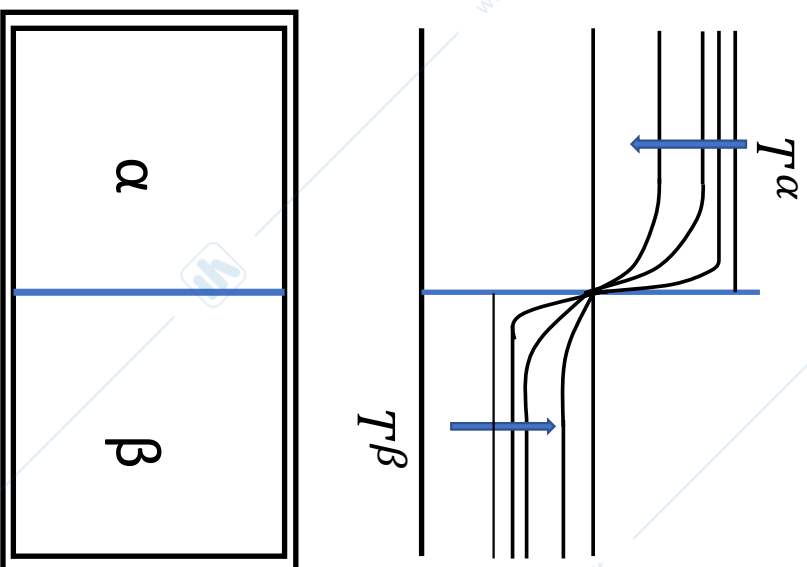
$$n_A^\alpha, T_A^\alpha, V_A^\alpha, n_A^\beta, T_A^\beta, V_A^\beta$$

Se **rimuoviamo il vincolo allo scambio di calore rendendo la parete diatermica**, il sistema non è più in equilibrio (assumiamo che le temperature T^α e T^β siano diverse).

Il sistema evolve a una nuova situazione di equilibrio compatibile con i vincoli rimasti.

Si ha un flusso termico dal sottosistema a maggiore temperatura a quello con minore temperatura fino a che le due temperature non si eguagliano.

$$T_B^\alpha = T_B^\beta$$

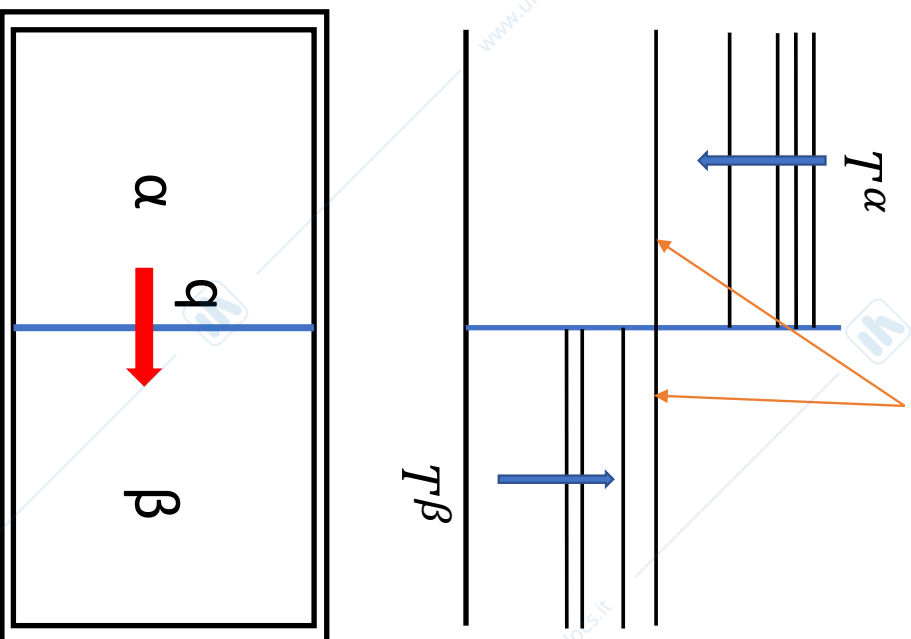


Il passaggio di un sistema da uno stato termodinamico iniziale A ad uno finale B è detto trasformazione/processo termodinamico.

Durante la trasformazione si hanno dei **gradienti di temperatura nei due sottosistemi**.

A ciascun sottosistema non è più attribuibile un'unica temperatura.

Equilibrio termico



Più lenta è la velocità di trasferimento di calore (flusso termico), minori sono i gradienti termici nei due sottosistemi.

Il processo è quasi-statico quando è sufficientemente lento da rendere trascurabili i gradienti di temperatura.

I due sottosistemi, descrittibili con le variabili di stato, sono in equilibrio interno, **ma non sono in equilibrio tra loro.**

Il sistema non è in equilibrio termico fino all'uguaglianza delle temperature dei due sottosistemi.

$$T_B^\alpha = T_B^\beta$$

Equilibrio interno

Un sistema (o un sottosistema) privo di vincoli interni è detto in *equilibrio interno* **se ogni sua parte è in equilibrio termodinamico con le rimanenti**, sono quindi assenti al suo interno processi di non equilibrio e fenomeni dissipativi. **Il sistema può tuttavia non essere in equilibrio con l'ambiente circostante (o con altri sottosistemi).**

Trasformazioni quasi-statiche

Una trasformazione quasi-statica è costituita da una sequenza continua di stati in cui un sistema o tutti i sottosistemi (in presenza di eventuali vincoli interni) sono in equilibrio interno. Si tratta quindi di una trasformazione ideale sulla quale non hanno alcun senso considerazioni riguardanti la velocità e il tempo del processo.

Trasformazioni reversibili

Una trasformazione reversibile è una trasformazione quasi-statica tale che, invertendo l'ordine di modificazione delle condizioni esterne, la trasformazione può essere ripercorsa in senso inverso, riportando così il sistema al suo stato iniziale senza produrre dei cambiamenti nel resto dell'universo. **Una trasformazione reversibile è costituita da una sequenza continua di stati di equilibrio.**

Trasformazioni irreversibili

Una trasformazione non reversibile è detta irreversibile (o naturale). Tutte le trasformazioni naturali sono rese irreversibili da due gruppi di fenomeni:

- dissipazione diretta di lavoro o energia «esterna» in energia interna (energia associata a livello microscopico alla materia);
- processi spontanei di non equilibrio, quando un sistema tende a passare liberamente da uno stato di non equilibrio a uno di equilibrio.

Appartengono al primo gruppo di irreversibilità le dissipazioni dovute ad attrito tra solidi e tra fluidi, isteresi meccanica ed elettrica, resistenze ohmiche (effetto Joule); mentre, al secondo appartengono le reazioni chimiche spontanee; la diffusione libera; l'espansione libera e l'equalizzazione della temperatura.

Energia interna e trasformazioni isocore

In un sistema chiuso sottoposto a una trasformazione isocora ($V = cost$)

$$q \triangleq \Delta U - w = \Delta U + \int_{A\gamma}^B P_{ex} dV = \Delta U \text{ (conv. fisica)}$$

Il calore scambiato da un sistema chiuso durante una trasformazione isocora è uguale alla sua variazione di energia interna.

Si è assunto che l'unica forma di lavoro si quella di espansione.

Entalpia e trasformazioni isobare

L'entalpia per definizione è

$$H = U + PV$$

L'entalpia è una **funzione di stato estensiva** poiché **il prodotto e la somma di funzioni/variabili di stato è una funzione di stato.**

In un sistema chiuso sottoposto a **una trasformazione isobara reversibile** ($P = P_{ex}$)

$$\Delta U = q + w = q - \int_{A_V}^B P_{ex} dV = q - P(V_B - V_A) = q - P \Delta V \text{ (conv. fisica)}$$

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

Il calore scambiato in un sistema chiuso durante una trasformazione isobara è uguale alla sua variazione di entalpia.

Capacità termica e calori specifici

La capacità termica per definizione è

$$C_{\gamma} = \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\gamma} \quad [C_{\gamma}] = J K^{-1} \quad \gamma: \text{trasformazione reversibile}$$

I calori specifici sono riferiti a una quantità di materia (moli o massa)

$$\hat{C}_{\gamma} = \frac{1}{m} \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\gamma} \quad [\hat{C}_{\gamma}] = J K^{-1} kg^{-1} \quad \tilde{C}_{\gamma} = \frac{1}{n} \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\gamma} \quad [\tilde{C}_{\gamma}] = J K^{-1} mol^{-1}$$

I calori specifici e le capacità termiche normalmente usati si riferiscono a trasformazioni isocore o isobare.

Capacità termica e calori specifici a volume costante

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

$$\hat{C}_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V \quad \tilde{C}_V = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_V$$

Capacità termica e calori specifici a pressione costante

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\hat{C}_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad \tilde{C}_P = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_P$$

Relazione tra capacità termiche di un gas perfetto

In un gas perfetto, a causa dell'assenza di forze intermolecolari, l'energia interna non dipende dal volume.

$$U = U(n, T) = n\tilde{U}(T)$$

$$H = U + PV = n\tilde{U}(T) + nRT$$

→

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$C_P = C_V + nR$$

$$\tilde{C}_P = \tilde{C}_V + R$$

Variazione di energia interna in una trasformazione **isocora** in assenza di transizioni di fase

$$U_2 - U_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_V dT = n \langle \tilde{C}_V \rangle (T_2 - T_1) = m \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_V dT = m \langle \hat{C}_V \rangle (T_2 - T_1)$$

Variazione di entalpia in una trasformazione **isobara** in assenza di transizioni di fase

$$H_2 - H_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_P dT = n \langle \tilde{C}_P \rangle (T_2 - T_1) = m \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_P dT = m \langle \hat{C}_P \rangle (T_2 - T_1)$$

Transizioni di fase

Un cambiamento di stato di aggregazione nel quale le forze di attrazione delle molecole si riducono richiede energia.

La fusione, la vaporizzazione e la sublimazione sono processi endotermici ($\Delta H > 0$).

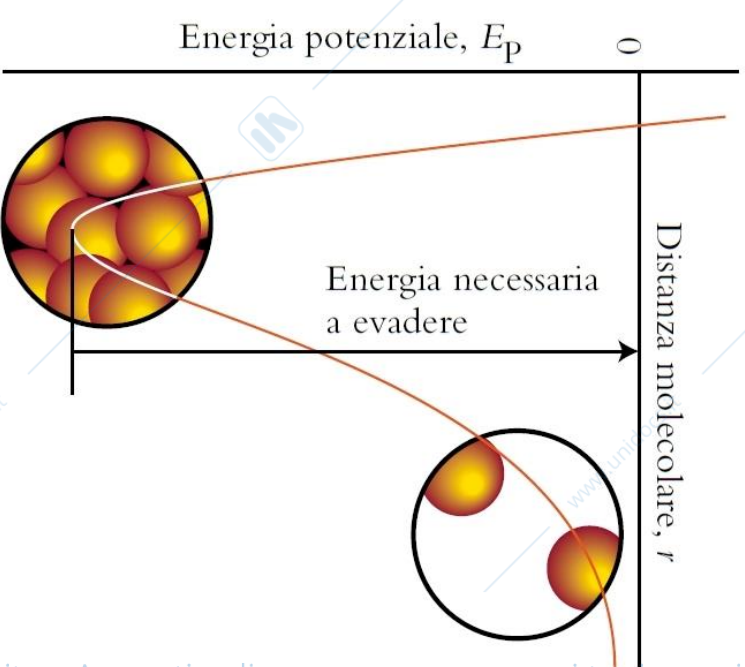
$$\Delta_{fus} \tilde{H} = \tilde{H}_{liq} - \tilde{H}_s > 0$$

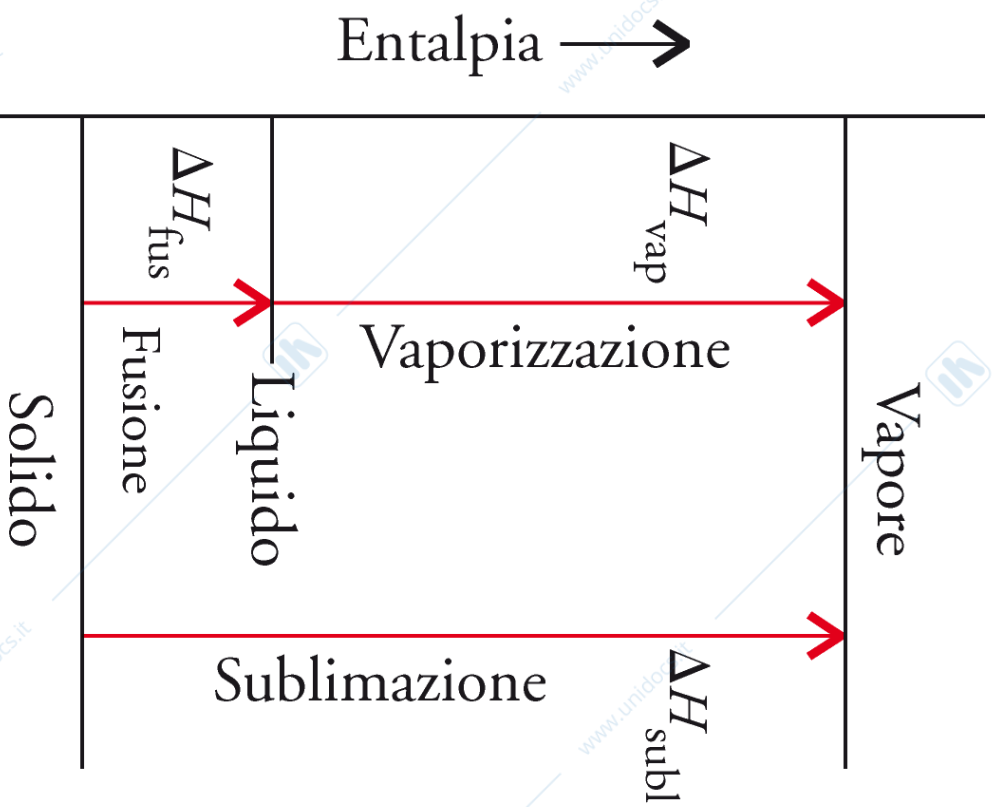
$$\Delta_{vap} \tilde{H} = \tilde{H}_{vap} - \tilde{H}_{liq} > 0$$

$$\Delta_{sub} \tilde{H} = \tilde{H}_{vap} - \tilde{H}_s > 0$$

I cambiamenti di stato che accrescono il contatto molecolare, cedono energia.

Il congelamento, la condensazione, e la sublimazione inversa (brinamento) sono processi esotermici ($\Delta H < 0$).





VARIAZIONE DI ENTALPIA NEI CAMBIAMENTI FISICI

Essendo l'entalpia una funzione di stato, l'entalpia di fusione sommata all'entalpia di vaporizzazione è uguale all'entalpia di sublimazione se sono **referite alla stessa temperatura (punto triplo)**.

$$\Delta_{\text{sub}} \tilde{H} = \Delta_{\text{fus}} \tilde{H} + \Delta_{\text{vap}} \tilde{H}$$

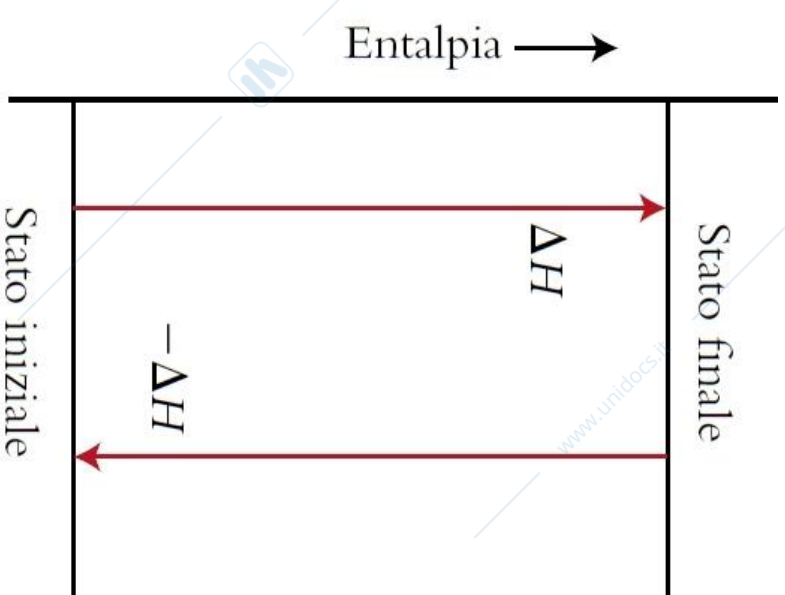
Processi inversi

Il congelamento, la condensazione, e il brinamento possono essere visti come dei processi inversi:

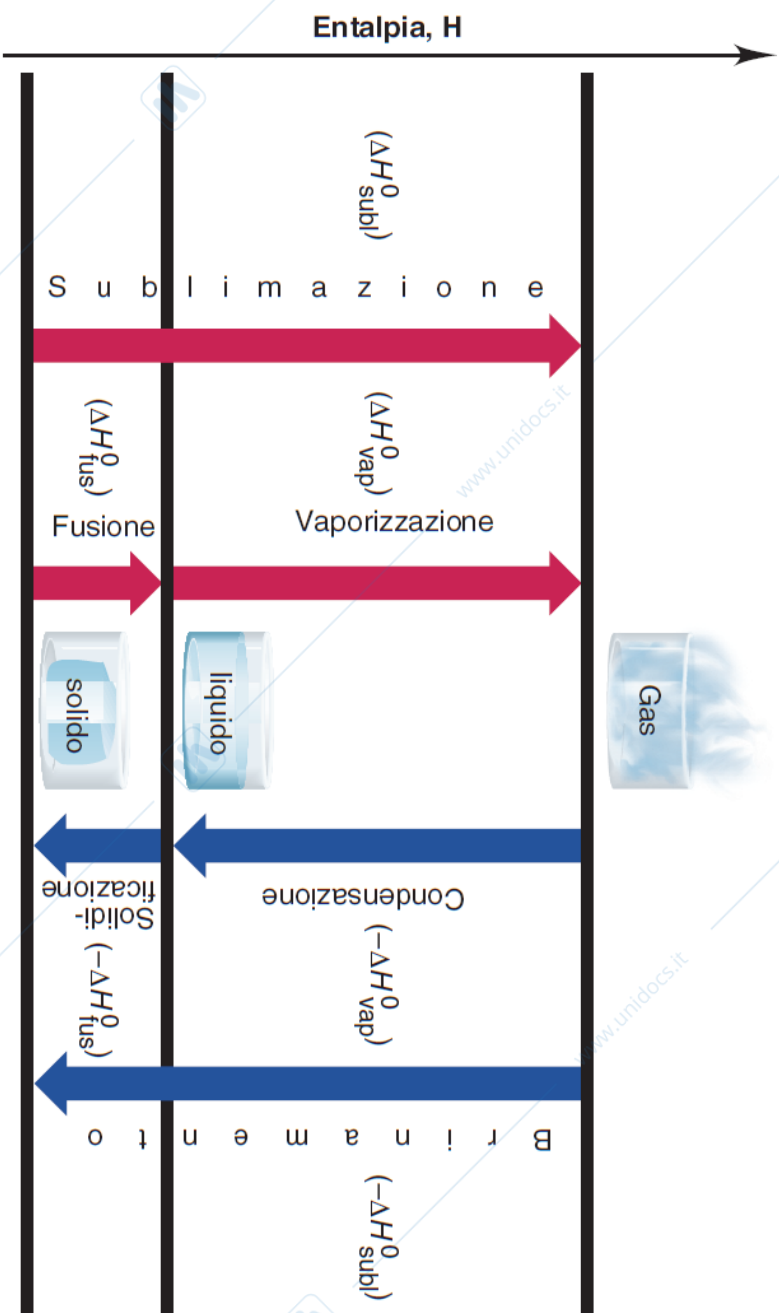
- Il congelamento è il processo inverso della fusione.
- La condensazione è il processo inverso dell'evaporazione.
- La brinamento è il processo inverso della sublimazione.

Essendo l'entalpia una funzione di stato

$$\Delta \tilde{H}_{\text{processo inverso}} = -\Delta \tilde{H}_{\text{processo diretto}}$$



Relazioni valide se riferite alla stessa temperatura

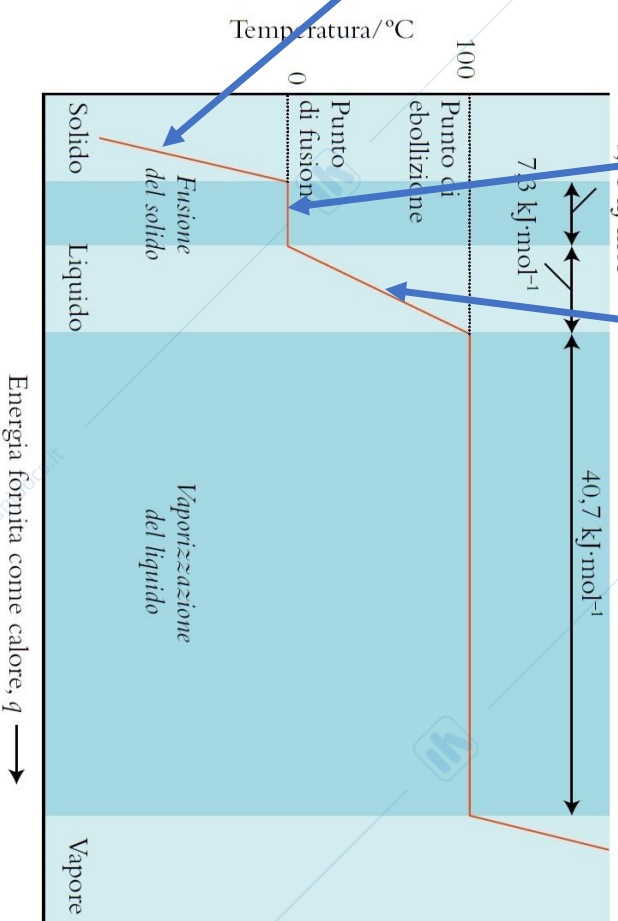


Variazione di entalpia in una trasformazione isobara in presenza di fusione

$$H_2 - H_1 = n[\langle \tilde{C}_{P,s} \rangle (T_{fus} - T_1) + \Delta fus \tilde{H} + \langle \tilde{C}_{P,l} \rangle (T_2 - T_{fus})]$$

$$H_2 - H_1 = m[\langle \hat{C}_{P,s} \rangle (T_{fus} - T_1) + \Delta fus \hat{H} + \langle \hat{C}_{P,l} \rangle (T_2 - T_{fus})]$$

Acqua
curva di riscaldamento
a pressione costante



Entalpia di reazione

A un'equazione chimica può essere associata la corrispondente variazione di entalpia, entalpia di reazione, nel caso i cui la reazione avvenga in modo completo a una determinata temperatura e pressione.



L'equazione chimica riportata con l'entalpia di reazione associata è detta equazione termochimica.

Se **l'entalpia di reazione è positiva, la reazione è endotermica** (il sistema richiede calore).

Se **l'entalpia di reazione è negativa, la reazione è esotermica** (il sistema cede calore).

L'entalpia di reazione rispetta la stechiometria della reazione a cui è associata

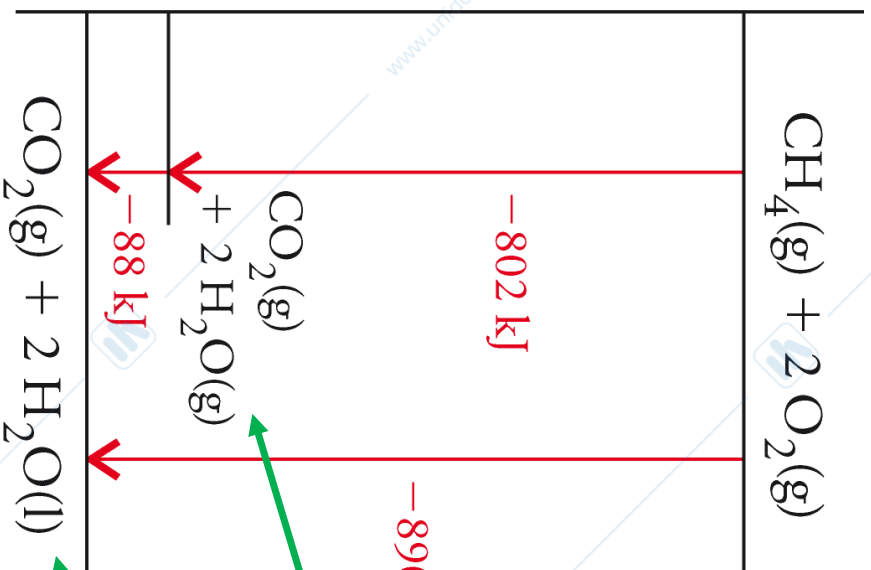


$$\Delta H = 2\tilde{H}_{H_2O} + \tilde{H}_{CO_2} - 2\tilde{H}_{O_2} - \tilde{H}_{CH_4} = -890 \text{ kJ}$$

Raddoppiando i coefficienti, raddoppia l'entalpia di reazione.



$$\Delta H = 4\tilde{H}_{H_2O} + 4\tilde{H}_{CO_2} - 4\tilde{H}_{O_2} - 2\tilde{H}_{CH_4} = -1780 \text{ kJ}$$

Entalpia \rightarrow 

Entalpia di reazione dipende dallo stato fisico dei reagenti e dei prodotti



Dal confronto tra le variazioni di entalpia si ha che:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = -88 \text{ kJ}$$

Esprimendo la reazione in termini generali



$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (\nu_i > 0 \text{ per i prodotti e } \nu_i < 0 \text{ per i reagenti})$$

L'entalpia di reazione diventa

$$\Delta H = \sum_i n_i \tilde{H}_i \quad (n_i > 0 \text{ per i prodotti e } n_i < 0 \text{ per i reagenti})$$

$$[n_i] = \text{mol} \quad [\tilde{H}_i] = \text{kJ mol}^{-1} \quad [\Delta H] = \text{kJ}$$

$$n_i = \nu_i \times 1 \text{ mol}$$

n_i è numericamente uguale a ν_i , ma dimensionalmente è espresso in moli