

trasferimento di energia : CAUORE - LAVORO

UNIVERSO = SISTEMA + AMBIENTE

aperto | isolato
chiuso

LAVORO → moto effettuato in opposizione ad una forza

$$W = F \cdot S$$

ENERGIA → capacità di un sistema a compiere lavoro
lavoro sul sistema → E_{int} cresce
lavoro sull'ambiente → E_{int} si consuma

$$\Delta U = U_{\text{iniz}} - U_{\text{finale}}$$

Se non vi sono altri trasferimenti $\Rightarrow \Delta U = W$.

2 categorie di lavoro :

- **ESPANSIONE** (variazione del Volume)
- **NON ESPANSIVO** (senza variazione di volume)

ESPANSIONE Potenza che si oppone all'espansione

$$W = -P_{\text{est}} \cdot \Delta V \Rightarrow \begin{array}{l} \text{male} \quad \underline{\text{solo quando } P} \\ \text{E' COSTANTE} \end{array}$$

se $P_{\text{est}} = 0 \Rightarrow W = 0$ non compie lavoro se si espande nel vuoto → ESPANSIONE LIBERA

se P_{est} VARIA \rightarrow bisogna conoscere come cambia durante l'espansione

PROCESSO REVERSIBILE

\rightarrow Processo che puo' essere invertito da una minuscola variazione

se $P_{est} \neq P_{int}$ \Rightarrow PROCESSO IRREVERSIBILE

Consideriamo ESPANSIONE REVERSIBILE ISOTERMA GAS IDEALE

se ne ridurre P_{est} con ΔV in modo che $P_{est} \approx P_{gas}$

P del gas diminuisce al crescere di V

$$W = -mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

finale ↓
 iniziale

il massimo lavoro ottinibile e' compiuto nei processi reversibili

CALORE \rightarrow Energia trasferita per cambio di temperatura

[PROCESSO ESOTERMICO \Rightarrow libera calore $q < 0$ sistema

[PROCESSO ENDOTERMICO \Rightarrow assorbe calore $q > 0$ sistema

senza trasformazioni $\Delta U = q$

CAPACITA' TERMICA C

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

calore acquistato
immalmento delle T

C elevata \Rightarrow calore acquistato molto grande rispetto all'effetto su T

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

$$q = C \Delta T$$

C proprietà esterna
(dipende dalla costanza: moli o massa)

CALORE SPECIFICO
 $\Rightarrow C_s = \frac{C}{m}$

$$q = m C_s \Delta T$$

CAPACITA' MOLARE

$$\Rightarrow C_m = \frac{C}{m}$$

$$q = m C_m \Delta T$$

$$C_v \text{ a volume costante} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$C_p \text{ a pressione costante} = \frac{\Delta H}{\Delta T} > C_v$$

$$C_p = mR + C_v$$

\rightarrow REVERSIBILE se $T_{sist} = T_{amb}$
 \Rightarrow EQUILIBRIO TERMICO DYNAMICO

PRIMA LEGGE

- $\Delta U = W$ se compie solo lavoro
- $\Delta U = q$ se scambia calore

$$\Rightarrow \boxed{\Delta U = q + W}$$

q e W sono modalità scambio di energia

Se il sistema è ISOLATO, per la 1^a della termodinamica, l'energia interna è costante

FUNZIONE DI STATO → dipende solo dalla
→ ad esempio
 E_{interna} , P , V , T , d

NB q e w NON sono funzioni di stato → dipendono
da come il processo è realizzato

il calore impiega il moto disordinato delle
molecole nell'ambiente
il lavoro quello ordinato

- Contributi traslatoriali: $U_m = \frac{3}{2} N A K T - \frac{3}{2} R T$

- Contributi rotazionali:

• lineare: $U_m = \frac{R}{N A K T} = RT$

• Non lineare = $\frac{3}{2} RT$

TEOREMA DELL'EQUIPARTIZIONE

consente di calcolare
i contributi all'energia
interna del gas ideale

→ la rotazione richiede energia e si risolve per le
molecole con alte Capacità termica

→ Il teorema dell'equipartizione permette di stimare
la Capacità termica molecolare dei gas a struttura
molecolare

ENTALPIA

funzione di stato che calcola le perdite energetiche del lavoro di ESPANSIONE CON P COSTANTE

$$H = U + PV$$

↑
Entalpia

la variazione di Entalpia di un sistema è uguale al calore rilasciato o assorbito a P costante

$$\Delta H = q \quad \leftarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P = q_p + w + P\Delta V = q_p - P\Delta V + Pw$$

mon ni e'
lavoro non
espansivo

reazioni esotermiche $\rightarrow \Delta H < 0$

reazioni endotermiche $\rightarrow \Delta H > 0$

PASSAGGI DI STATO

Il calore trasferito per il passaggio da uno stato all'altro \approx variazione di entalpia

LIQUIDO \rightarrow VAPORE $\Rightarrow \Delta H_{vap} = H_{vapore} - H_{liquido}$
VAPORIZZAZIONE
positive \leftarrow Endotermica

SOLIDO \rightarrow LIQUIDO $\Rightarrow \Delta H_{fus} = H_{liquido} - H_{solido}$
FUSIONE
positive \leftarrow Endotermica

LIQUIDO \rightarrow SOLIDO \Rightarrow Poiché' inversa delle fusioni
CONGELAMENTO
 $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$
Negativa \leftarrow Esotermica

SOLIDO \rightarrow VAPORE $\Rightarrow \Delta H_{sub} = H_{vapore} - H_{solido}$
SUBDUZIONE
inoltre $\rightarrow \Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$
Positive
(Endotermica)

ΔH e ΔU

Calore trasferito:

- ΔU a V costante
- ΔH a P costante

Se non notava la quantità di gas possiamo affermare $\Delta U = \Delta H$

Se forma gas, il sistema compie lavoro per fare spazio al gas

$$\Delta H = \Delta U + \Delta m_{\text{gas}} RT$$

$$\Delta m_{\text{gas}} = M_2 - M_1$$

variazione delle mol di gas presente

$\Delta H > \Delta U$ quando forma gas

$\Delta H < \Delta U$ quando consuma gas

ENTALPIA STANDARD

STATO STANDARD: forma pura a $P = 1 \text{ bar}$ costante
(se soluto Concentrazione = 1 mol/l) $\xrightarrow{\cong} \text{atm}$

ΔH° = entalpia di reazione dove PRODOTTI e REAGENTI sono allo stato standard

T non determina stato standard, più comune però quelle a $298,15 \text{ K}$

• COMBUSTIONE

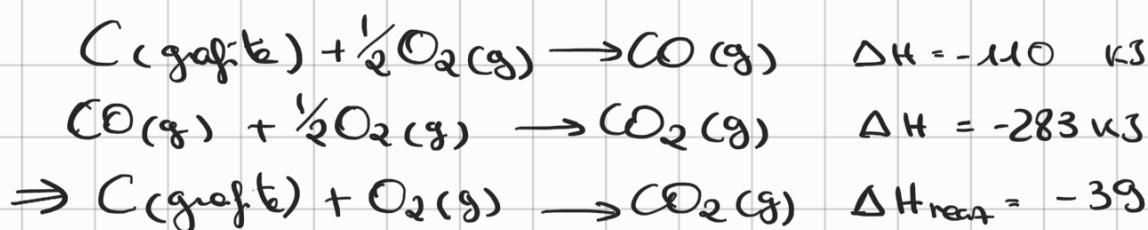
$\Delta H_c^\circ \rightarrow$ entalpia standard di combustione

entalpia specifica = $\frac{\Delta H_c^\circ}{m}$
 ↓ massa del
 composto

densità di entalpia = $\frac{\Delta H_c^\circ}{V}$
 ↓ volume occupato
 dal composto

LEGGE DI HESS

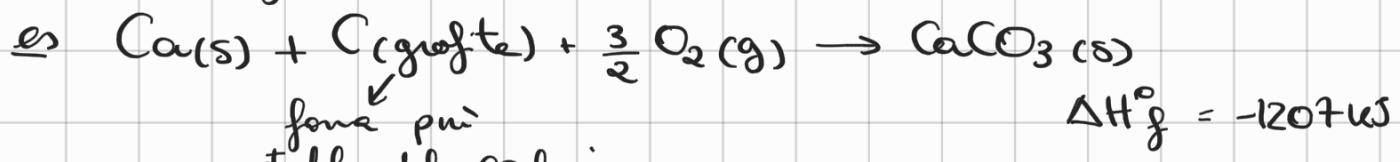
entalpia di una reazione complessiva è somma delle entalpie dei singoli stadi intermedi, anche se "ipotetici" (es. $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{rap}}$)



sequenza
di reazioni

ENTALPIA STANDARD FORMAZIONE

formazione delle sostanze dogli elementi considerati nella propria forma più stabile



ΔH_f° per un elemento nelle sue forme più stabile = 0

$$\Delta H_c^\circ(\text{gr}) = 0 \quad \Delta H_f^\circ(C(\text{diamante})) = +1,9 \text{ kJ/mol endotermica}$$

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

$\rightarrow \Delta T$ e ΔH°

aumento di T

se aumenta di più l'entalpia dei reagenti \rightarrow Entalpia reazione esotermica diminuisce

se aumenta di più l'entalpia del prodotto \rightarrow Entalpia reazione aumenta

legge di Kirchoff

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot \Delta C_p$$

$$\sum_m c_{p,m} - \sum_m c_{p,m}$$

Prodotti. Reagenti.

Poiché il ΔH non varia molto con l'aumento di T (a meno del contributo dell'eventuale passaggio di stato)
 \Rightarrow così dovranno ΔH_{reas} costante

Osservazioni

• formazione di ioni

$\Delta H_{\text{ion}} \rightarrow$ perdita di un e^-



ΔH_{ion} con stesso ordine dell'Energia di ionizzazione

$\Delta H_{\text{eg}} \rightarrow$ acquisto di un e^-



ΔH_{eg} con stesso ordine dell'Affinità elettronica

atomi metalli alcalini

ΔH_{ion} positive (piccole)

atomi alogenii

ΔH_{eg} (fortemente) negative

CICLO DI BORN-HABER

la differenza di entalpia tra solido e gas degli ioni separati si chiama ENTAULPIA RETTIFICANTE

da si ricava dal ciclo di Born-Haber

⇒ opposto dell'entalpia relativa allo stadio in cui da ioni gassosi si forma il solido

ENTALPIA DI LEGAME

la forza di un legame chimico si misura tramite l'ENTALPIA DI UN LEGAME ΔH_B

↳ calore necessario a P costante per formare uno specifico legame covalente

⇒ SEMPRE ENDOTERMICA

a $T=0$ Energia di dissociazione \Rightarrow Entalpia di legame
a questa temperatura

valori simili che si riflettono
nell'ondomento

NB l'entalpia del legame O-H in acqua e' \neq
dallo stesso legame nel metanolo

⇒ Differenza da parte all'uso dell'ENTALPIA DI
LEGAME KEDIA, buon criterio di previsione
(bisogna comunque stare attenti)

