

TERMODINAMICA

Introduzione

Lo studio dell'energia e delle sue trasformazioni prende il nome di termodinamica. La termodinamica nasce con la rivoluzione industriale quando gli scienziati e gli ingegneri ebbero modo di studiare le relazioni che sussistevano tra calore, lavoro e contenuto energetico dei combustibili nel tentativo di massimizzare il funzionamento delle macchine a vapore. Definiamo:

- Lavoro = energia utilizzata per spostare un oggetto, dotato di massa, da un punto ad un altro
- Calore = energia utilizzata per determinare l'aumento di temperatura di un oggetto
- Energia = capacità di compiere un lavoro o di trasferire del calore. L'unità di misura dell'energia è comunemente la caloria definita come la quantità di energia richiesta per aumentare la temperatura di 1 g di acqua da 14,5°C a 15,5°C.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Tipi di energia

Esistono vari tipi di energia come:

1. Energia cinetica: cioè l'energia collegata al movimento
2. Energia potenziale: che è correlata alla posizione di un oggetto rispetto agli altri e che dipende dalla forza impressa sull'oggetto stesso. Un tipo di energia potenziale è l'energia potenziale elettrostatica che deriva dall'interazione tra le particelle cariche.
3. Energia interna di un sistema è la somma di tutte le energie cinetiche e potenziali di tutti i componenti del sistema. Generalmente non è possibile conoscere il valore assoluto di U, ma si può sperare conoscere ΔE cioè la differenza tra E_{finale} e E_{iniziale} .

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

Sistema e ambiente

In termodinamica sono fondamentali due concetti: sistema e ambiente, cioè tutto ciò che circonda il sistema stesso. Si definisce sistema una porzione di universo, reale o immaginaria, separato dal restante universo tramite confini fisici (sistema reale) o condizioni matematiche (sistema immaginario). Il sistema può essere:

- Aperto = un sistema può scambiare sia energia che materia con l'ambiente
- Chiuso = un sistema può scambiare energia, ma non materia con l'ambiente
- Isolato = un sistema non può scambiare né energia né materia con l'ambiente
- Adiabatico = un sistema non può scambiare né energia né materia con l'ambiente, ma può invece scambiare calore

Da un punto di vista termodinamico, il sistema possiede delle proprietà che possono essere definite estensive o intensive. Le proprietà intensive sono quelle proprietà il cui valore non dipende dalla quantità di materia o dalle dimensioni del campione, ma soltanto dalla sua natura e dalle condizioni nelle quali si trova. Al contrario una proprietà si dice estensiva se il suo valore dipende dalle dimensioni del corpo a cui ci si riferisce.

Si definisce stato termodinamico una condizione macroscopica per cui le proprietà che lo descrivono non variano nel tempo e sono determinate in modo univoco. Viceversa il processo termodinamico consiste nella modificazione dello stato termodinamico di un sistema per cui il sistema stesso passa da uno stato ad un altro; lo stato termodinamico non dipende dal processo termodinamico con cui lo si raggiunge. Un processo può essere:

- Reversibile = passaggio da uno stato all'altro per cambiamento infinitesimi
- Irreversibile = passaggio da uno stato ad un altro per cambiamento repentino

Si definiscono funzioni di stato tutte quelle proprietà determinate univocamente dallo stato termodinamico del sistema; tali proprietà permettono di descrivere il sistema prescindendo dalla sua storia pregressa e sono di importanza primaria per comprendere e manipolare le variazioni dei sistemi stessi.

Trasferimento di energia

Il trasferimento di energia da un sistema al suo ambiente (o viceversa) si verifica sotto forma di:

- Lavoro (w) cioè l'energia trasferita ad un oggetto quando viene messo in movimento da una forza in opposizione ad un'altra.

$$w = F * d$$

Quando il lavoro avviene a pressione costante il lavoro può essere calcolato come $w = -P * \Delta V$

- Calore cioè l'energia che viene trasferita da un corpo più caldo a uno più freddo.
 - Può essere calcolato conoscendo capacità termica e sapendo se la variazione di temperatura avviene a V costante $q_p = n c_p \Delta T$
 - Può essere calcolato conoscendo capacità termica e sapendo se la variazione di temperatura avviene a P costante $q_v = n c_v \Delta T$
 - Può essere calcolato conoscendo calore specifico $q = m c_s * \Delta T$

Calorimetria

- Capacità termica = quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °K la sua temperatura La capacità termica di un oggetto è elevata, tanto maggiore è il calore richiesto per ottenere un determinato incremento di temperatura.
- Capacità termica molare = quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °K la temperatura di una mole di sostanza. Essa cambia a seconda che la variazione di temperatura avvenga a V costante o a P costante.
- Calore specifico = quantità di calore richiesta perché un grammo-massa della sostanza aumenti all'aumentare della temperatura di 1 °C $c_s = \frac{q}{m \Delta T}$

1° principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica (enunciato da R. Clausius nel 1865) afferma che: l'energia può essere convertita da una forma in un'altra ma non può essere né creata né distrutta $\Delta E = q + w$
 In altri termini afferma che l'energia dell'universo rimane sempre costante.

$$\Delta E_{univ} = \Delta E_{sis} + \Delta E_{amb} = 0$$

Tale formula permette di calcolare le variazioni di energia interna del sistema misurando lo scambio di lavoro e di calore tra sistema ed ambiente stesso. q e w singolarmente non sono funzioni di stato poiché dipendono dal processo che porta il sistema da uno stato iniziale A a uno stato finale B, ma la loro somma è funzione di stato poiché indipendente da tale processo. Si deve ricordare che qualunque variazione nell'energia del sistema è accompagnata da una corrispondente variazioni opposta nell'ambiente. In una reazione chimica lo stato iniziale del sistema è identificato dai reagenti e lo stato finale viene identificato dai prodotti.

- N.B.:** $\Delta E > 0$ energia ceduta dall'ambiente al sistema (processo endotermico)
 $\Delta E < 0$ energia ceduta dal sistema all'ambiente (processo esotermico)

	Positivo (> 0)	Negativo (< 0)
q	Il sistema guadagna calore	Il sistema perde calore
w	Il lavoro è svolto dall'ambiente sul sistema	Il lavoro è svolto dal sistema sull'ambiente
ΔE	Guadagno netto di energia da parte del sistema	Perdita netta di energia da parte del sistema

Entalpia

È una funzione termodinamica che corrisponde all'energia interna del sistema più il prodotto tra pressione e volume del sistema

$$H = E + PV$$

È una funzione di stato poiché l'energia interna, la pressione e il volume sono tutte funzioni di stato; è infatti stabilita univocamente dallo stato iniziale e dallo stato finale indipendentemente dal percorso seguito per passare dall'uno all'altro. L'entalpia è una proprietà estensiva. In un processo a pressione costante la variazioni di entalpia ΔH è calcolabile come: $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p$

La variazioni di entalpia equivale quindi al calore guadagnato o perso a pressione costante.

- N.B.:** $\Delta H > 0$ calore ceduto dall'ambiente al sistema (processo endotermico + non spontanea)
 $\Delta H < 0$ calore ceduto dal sistema all'ambiente (processo esotermico + reazione spontanea)

Lo stato standard di una sostanza si identifica con la sua forma pura a pressione atmosferica (1 atm) e con una temperatura pari a 298 °K. La variazione di entalpia standard di una reazione è dunque definita come la variazione di entalpia che si ottiene quando tutti i reagenti e tutti i prodotti si trovano nel loro stato standard. Si chiama entalpia di formazione (ΔH°_f) di una sostanza pura la variazione di entalpia associata alla formazione di una mole di tale sostanza a partire dagli elementi componenti, in condizioni standard (t = 25°C; P = 1 atm). Per definizione l'entalpia standard di formazione di ciascun

elemento nella sua forma più stabile è zero. La variazione di entalpia associata ad una reazione chimica è detta entalpia di reazione o semplicemente calore di reazione e si indica con $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$. La variazione di entalpia di una reazione, che dipende dallo stato dei reagenti e dei prodotti, è uguale in valore assoluto ed opposto al ΔH della corrispondente reazione inversa.

L'entalpia di legame di un composto è la variazione di entalpia, espressa solitamente in kJ/mol, che accompagna il processo di formazione del composto, partendo dagli atomi isolati.

Legge di Hess

Afferma che se una reazione è fatta avvenire attraverso una serie di passaggi, il ΔH della reazione globale sarà uguale alla somma delle variazioni di entalpia corrispondenti ai singoli passaggi.

Dato un particolare set di reagenti e di prodotti il valore del ΔH è lo stesso sia che la reazione avvenga in un singolo passaggio, sia che avvenga con una serie di passaggi.

Termochimica

Ci sono tre tipi di trasformazione fisiche particolarmente importanti, governate da altrettante leggi termodinamiche:

1. Trasformazioni isoterme: avvengono a temperatura costante, mentre variano la pressione e il volume. Dato che T è costante e, dal momento in cui E dipende da T si ha che $\Delta E = 0$.

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P dV = -nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$q = -w = nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

2. Trasformazioni isobare: avvengono a pressione costante, mentre variano la temperatura e il volume.

$$\Delta E = q + w = n\Delta T(c_v - R) = n\Delta T c_p$$

$$\Delta H = q_p$$

3. Trasformazioni isocore: avvengono a volume costante, mentre variano la temperatura e la pressione.

$$w = 0$$

$$\Delta E = q_v = n\Delta T c_v$$

$$\Delta H = \Delta T n(c_v + R)$$

4. Processi adiabatici: processo o trasformazione fisica delle variabili macroscopiche di un sistema termodinamico (pressione, temperatura, volume) da uno stato fisico ad un altro senza scambi di calore con l'ambiente circostante al sistema.

$$\Delta E = w = n\Delta T c_v$$

$$\Delta H = n\Delta T c_p$$

II° principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica, noto anche come enunciato di Clausius, afferma che: il calore non può spontaneamente fluire da un corpo freddo a uno più caldo; in altri termini afferma che lo stato iniziale (ambiente + sistema) spontaneamente evolve nello stato finale (ambiente + sistema) se e solo se lo stato finale è più probabile cioè ha maggior disordine di materia e/o energia di quello iniziale. Ciò può verificarsi in due modi:

1. Reazione disordinante: aumentando il disordine delle particelle → dispersione materia
2. Reazione ordinante: disperdendo l'energia su un numero maggiore di particelle → dispersione energia

N.B.: Se una reazione chimica è disordinante ed esotermica allora è sempre spontanea
 Se una reazione chimica è ordinante ed endotermica allora la reazione non avviene mai
 Se si verifica una sola condizione (ordinante/esotermica/disordinante/endotermica) allora è necessario analizzare la temperatura: a T basse prevale la dispersione di energia mentre a T alta prevale la dispersione di materia.

Un sistema può essere considerato un macrostato divisibile in microstati cioè le configurazioni (i modi) che si possono realizzare per avere una determinata disposizione (combinazione), ovvero un macrostato. Il numero di microstati che compongono un macrostato vengono chiamati probabilità termodinamica W . Si chiama dunque entropia, S , la grandezza termodinamica che esprime lo stato di disordine di un sistema dato. L'entropia si lega alla probabilità e quindi ai microstati tramite la relazione di Boltzman: $S = k \ln W$

N.B.: $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$ processo disordinante
 $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$ processo ordinante

L'entropia, che è una funzione di stato, si può calcolare come variazione $\Delta S = \frac{q}{T}$.

Inoltre si può affermare che l'entropia dell'universo è pari alla somma dell'entropia del sistema più quella dell'ambiente: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$.

L'entropia S aumenta all'aumentare di T mentre la variazione di entropia ΔS diminuisce all'aumentare di T .

L'entropia di qualunque sostanza nel suo stato di equilibrio raggiunge il valore 0 alla temperatura dello zero assoluto.

III° principio della termodinamica

Il terzo principio della termodinamica, noto come principio di Nernst, afferma che allo zero assoluto, l'entropia di un cristallo puro è uguale a zero $S = 0$ quando $T = 0^\circ\text{K}$

Il terzo principio consente di determinare i valori assoluti dell'entropia. Poiché conosciamo il punto in cui l'entropia ha valore zero, si può determinare la reale quantità di entropia che una sostanza possiede a una temperatura superiore a 0 K.

Se l'entropia di una mole di una sostanza è determinata alla temperatura di 298 K (25 °C) e alla pressione di 1 atm, è chiamata entropia standard (S°) espressa in cal/K o joule/K. Una volta note le entropie di diverse sostanze possiamo calcolare la variazione di entropia standard (ΔS°), per le reazioni chimiche

$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{prodotti}}^\circ - \sum S_{\text{reagenti}}^\circ$ dove S° per ciascuna specie è moltiplicato per il coefficiente stechiometrico di reazione. Il ΔS_f° (entropia standard di formazione di un composto) si ricava dai valori di S° .

Energia libera di Gibbs

Tra il 1875 e il 1876, lo statunitense J. W. Gibbs dimostrò inequivocabilmente che l'unico criterio per stabilire la spontaneità di una reazione è la sua capacità di produrre lavoro utile. Ciò significa che se a temperatura e pressione costante una reazione può produrre lavoro utile essa è termodinamicamente consentita, cioè spontanea. Si definisce dunque l'energia libera di Gibbs come: $G = H - TS$ da cui deriva $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

N.B.: $\Delta G_{\text{sistema}} > 0$ processo non spontaneo
 $\Delta G_{\text{sistema}} = 0$ processo reversibile
 $\Delta G_{\text{sistema}} < 0$ processo spontaneo

Schema generale

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Reazione sempre spontanea
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	/	Reazione spontanea a basse temperature
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	/	Reazione spontanea ad alte temperature
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Reazione mai spontanea