

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 1

Docente: Dimitrios Fessas

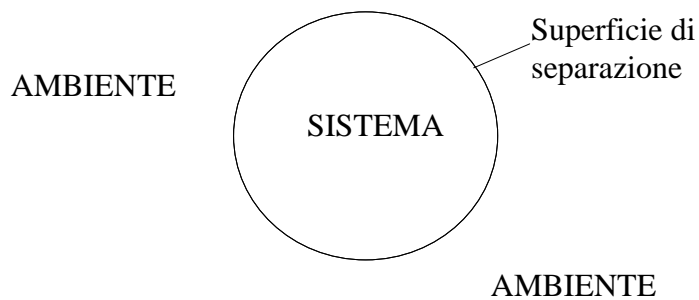
Anno Accademico 2010-2011

**Chimica fisica = Chimica “esatta”,
fondata su leggi e principi di carattere
generale, comuni alla Fisica,**

che permettono di

**DESCRIVERE e INTERPRETARE
la MATERIA e le sue TRASFORMAZIONI**

Si definisce SISTEMA una parte dell'universo separata da una superficie, reale o immaginaria, dall'universo circostante, il quale viene denominato AMBIENTE.



Oggetto della DESCRIZIONE è la FENOMENOLOGIA:

valutazione delle proprietà fisiche e chimiche (e loro variazioni) di SISTEMI MACROSCOPICI sottoposti a indagine sperimentale, nella scala temporale dell'osservatore.

Oggetto della INTERPRETAZIONE è

Il MECCANISMO MICROSCOPICO: cioè il comportamento di singoli atomi e/o molecole che produce gli effetti osservati su scala macroscopica.

L'UNICO SISTEMA MICROSCOPICO NOTO CON ESATTEZZA È L'ATOMO DI IDROGENO:

per ogni altra specie atomica, la incertezza di interpretazione aumenta vertiginosamente all'aumentare del numero atomico

CHIMICA FISICA BIOLOGICA

I sistemi di interesse biologico e biotecnologico coinvolgono specie molecolari costituite da migliaia di atomi, come le proteine, gli acidi nucleici, i carboidrati polimerici (amilosio e amilopectina), o gli aggregati “supramolecolari” tra composti di questo tipo.

In questi casi la interpretazione dei meccanismi microscopici non può in nessun caso essere rigorosa e completa.

Essa si avvale, quando possibile, del riconoscimento della struttura molecolare di alcuni dei componenti.

Si ipotizzano possibili interazioni tra molecole, in analogia con quanto si può sperimentalmente provare in sistemi molto più semplici.

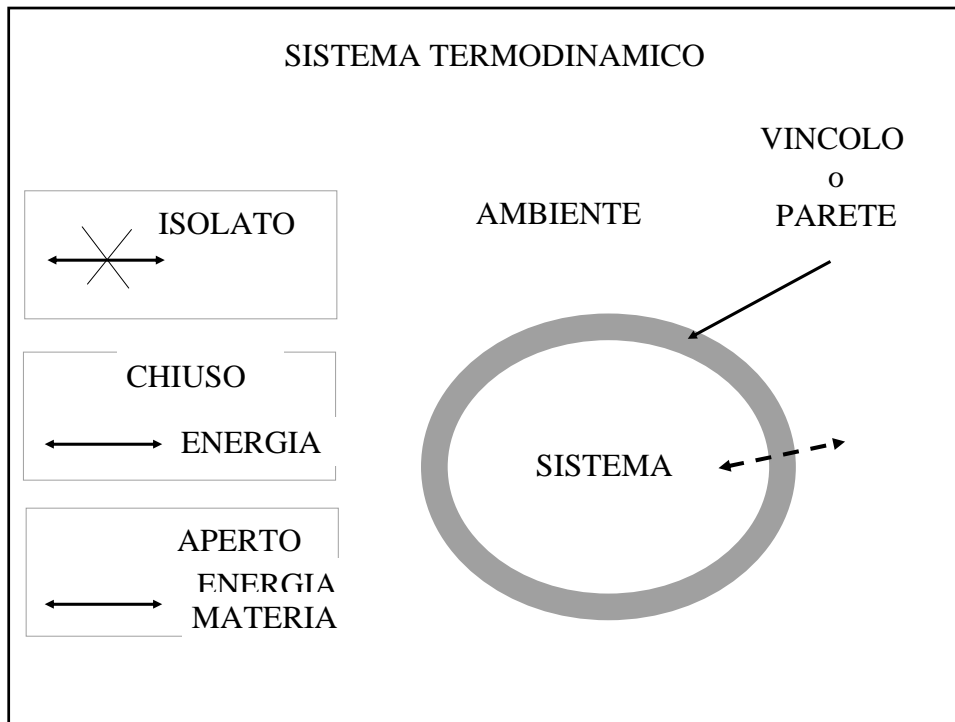
SISTEMA TERMODINAMICO

SISTEMA MACROSCOPICO:

sistema costituito da un numero di molecole sufficiente a giustificare l'uso delle relazioni statistiche (permutazioni e combinazioni) e delle approssimazioni numeriche valide per i grandi numeri.

IPOTESI ERGODICA:

La media temporale delle proprietà del sistema è equivalente con la media effettuata sui microsistemi del insieme ad un solo istante



L'energia, ε , di una molecola, rispetto ad un punto esterno fisso, può essere considerata come somma di più componenti:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{traslazione}} + \varepsilon_{\text{rotazione}} + \varepsilon_{\text{vibrazione}} + \varepsilon_{\text{elettroni}} + \varepsilon_{\text{nuclei}}$$

Verranno considerati soltanto scambi di energia che non modificano lo stato di nuclei e elettroni interni delle molecole.

Pertanto, $\varepsilon_{\text{elettroni}}$ e $\varepsilon_{\text{nuclei}}$ rimangono costanti.

Poichè interessano solamente le differenze di energia che accompagnano le trasformazioni, si possono studiare i sistemi molecolari come se:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{traslazione}} + \varepsilon_{\text{rotazione}} + \varepsilon_{\text{vibrazione}}$$

Se E è l'energia totale di un sistema composto da una mole di molecole, con ε_i l'energia della molecola "i-esima":

$$E = \sum_i \varepsilon_i = N \bar{\varepsilon}$$

dove $N = \text{Numero di Avogadro} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecole mol}^{-1}$
= energia media delle singole molecole

Se viene considerato come origine del sistema di riferimento il **CENTRO DI MASSA** del SISTEMA l'energia totale viene denominata **ENERGIA INTERNA** del sistema U .

$$U = \sum_i u_i = N \bar{u}$$

\bar{u} = energia media delle singole molecole

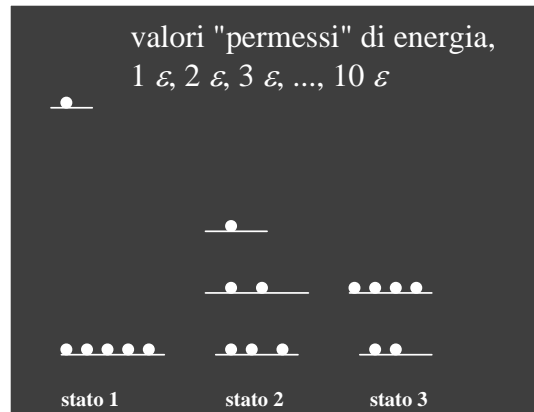
PROCESSI SPONTANEI E IRREVERSIBILI

IN OGNI PROCESSO SPONTANEO (NATURALE) SI OSSERVA UNA EVOLUZIONE DEL SISTEMA VERSO LA CONDIZIONE PIÙ PROBABILE, CIOÈ QUELLA CHE SI VERIFICA PIÙ FREQUENTEMENTE.

Su scala microscopica, la condizione più probabile è "la risultante" del numero più elevato di stati microscopici compatibili con le condizioni generali del sistema, cioè energia totale, volume, temperatura, ecc.

Esistono quindi molti stati microscopici che comportano la stessa energia totale: essi sono i cosiddetti STATI ACCESSIBILI.

GLI STATI ACCESSIBILI NON SONO UGUALMENTE PROBABILI.



l'insieme delle 6
 molecole è
 soggetta al vincolo
 $U = 10 \varepsilon$.

LO STATO ACCESSIBILE PIÙ PROBABILE È QUELLO REALIZZABILE NEL MAGGIOR NUMERO DI MODI.

Il numero di "modi", cioè di permutazioni, che corrisponde ad una data ripartizione è:

dove N è il numero totale di molecole e n_i è il numero di molecole con energia u_i . “!” è simbolo del fattoriale (es.: $5! = 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 120$).

I vincoli imposti al sistema sono:

$$U = \sum n_i u_i = 10 \varepsilon$$

$$N = \sum n_i = 6$$

è possibile individuare una funzione di stato del sistema correlata con la probabilità di stato.

Tale funzione è l'ENTROPIA ed è indicata col simbolo " S ".

S cresce al crescere di W ed è massima quando W è massimo. L'espressione più conveniente per S è:

$$S = k \ln W$$

k è la costante di Boltzmann

Tutti gli altri stati accessibili sono molto meno probabili.

Funzione di stato

$$U(S, V, n_i, n_j, \dots)$$

Differenziale esatto

$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots)$$

$$f(x, y, z)$$

$df(x, y, z)$ Differenziale esatto

$$df(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

$U(S, V, n_i, n_j, \dots)$ Funzione di stato

$dU(S, V, n_i, n_j, \dots)$ Differenziale esatto

$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i, n_j, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i, n_j, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, \dots} dn_i + \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i, \dots} dn_j + \dots$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i, n_j, \dots} \equiv T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i, n_j, \dots} \equiv -p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, \dots} \equiv \mu_i$$

Proprietà intensive

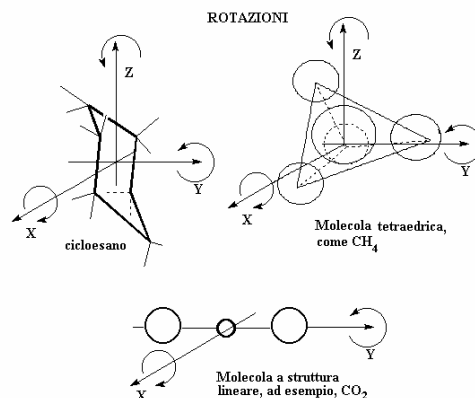
$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = TdS - pdV + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$$

I Gradi di Libertà di una molecola sono le componenti energetiche indipendenti associati al moto dei suoi atomi.

Per es. la TRASLAZIONE del baricentro della molecola quando essa si sposta nello spazio può essere scomposto in tre componenti, secondo l'asse x, l'asse y e l'asse z. Si associano pertanto alla traslazione 3 gradi di libertà (σ).

ROTAZIONE $\sigma_{\text{rot}} = 2$ (*molecola lineare*)
(baricentro fisso) $\sigma_{\text{rot}} = 3$ (*molecola non lineare*)

ROTAZIONE $\sigma_{\text{rot}} = 2$ (*molecola lineare*)
(baricentro fisso) $\sigma_{\text{rot}} = 3$ (*molecola non lineare*)



VIBRAZIONE

Durante l'oscillazione l'atomo ha una energia complessiva, somma di energia potenziale (correlata al quadrato della posizione lungo la traiettoria dell'oscillazione) e energia cinetica (correlata al quadrato della velocità del movimento).

$$E_{tot} = E_{cinetica} + E_{potenziale}$$

Ci sono molti tipi di vibrazione

Per ogni tipo di vibrazione devo considerare 2 gradi di libertà

VIBRAZIONI IN CO₂

$\nu_1 = 1353.6 \text{ cm}^{-1}$
 Σ_g^+ Symmetry



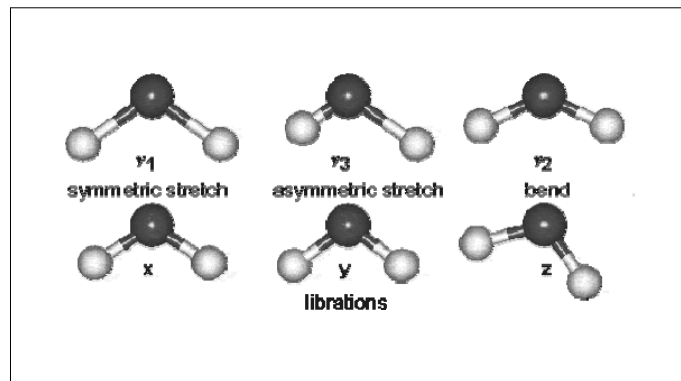
$\nu_2 = 672.6 \text{ cm}^{-1}$
 Π_u Symmetry



$\nu_3 = 2396.3 \text{ cm}^{-1}$
 Σ_u^+ Symmetry



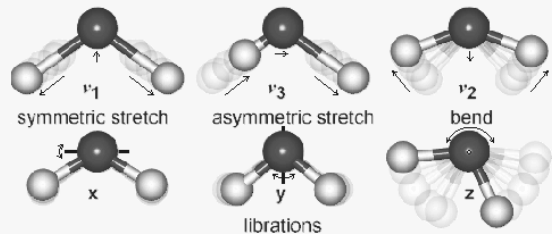
VIBRAZIONI IN H₂O



Water vapor spectroscopy has been recently reviewed [348]. The water molecule may vibrate in a number of ways. In the gas state, the vibrations [607] involve combinations of symmetric stretch (ν_1), asymmetric stretch (ν_3) and bending (ν_2) of the covalent bonds with absorption intensity (H₂¹⁶O) $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0.07; 1.47; 1.00$ [8]. The stretch vibrations of HD¹⁶O refer to the single bond vibrations, not the combined movements of both bonds.

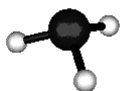
	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}
H ₂ ¹⁶ O	3657.05	1594.75	3755.93
H ₂ ¹⁷ O	3653.15	1591.32	3748.32
H ₂ ¹⁸ O	3649.69	1588.26	3741.57
HD ¹⁶ O	2723.68	1403.48	3707.47
D ₂ ¹⁶ O	2669.40	1178.38	2787.92
T ₂ ¹⁶ O	2233.9	995.37	2366.61

Shown opposite are the main vibrations occurring in water. The movements are animated using the cursor. The dipole moments change in the direction of the movement of the oxygen atoms as shown by the arrows.

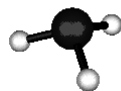


VIBRAZIONE DEI LEGAMI DI NH₃

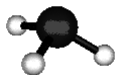
$\nu_1 = 3505.7 \text{ cm}^{-1}$
A₁ Symmetry



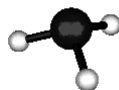
$\nu_2 = 1022.0 \text{ cm}^{-1}$
A₁ Symmetry



$\nu_3 = 3573.1 \text{ cm}^{-1}$
E Symmetry

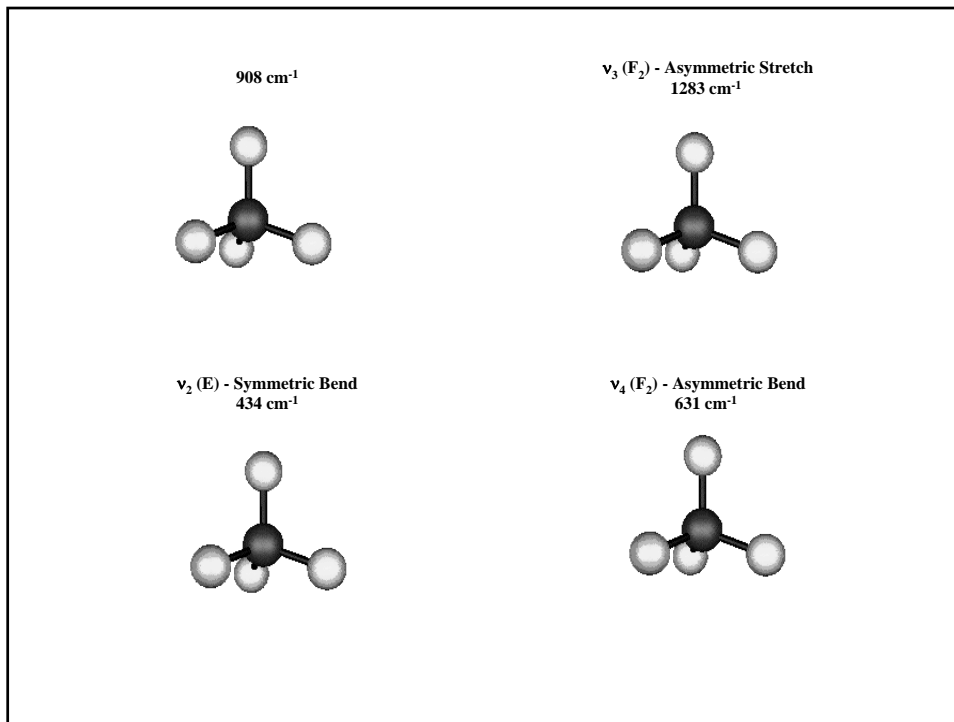


$\nu_4 = 1689.7 \text{ cm}^{-1}$
E Symmetry



PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

IL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA attribuisce ad ogni grado di libertà un contributo all'energia totale della molecola pari a $1/2 kT$ (dove k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta).



Per un sistema “ideale”

$$U = \sum_i u_i = N \bar{u}$$

$$\bar{u} = \frac{\sigma}{2} k T \longrightarrow U = N \frac{\sigma}{2} k T = \frac{\sigma}{2} R T$$

dove σ = numero di gradi di libertà,

$R = N \times k = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \text{Costante Universale dei Gas}$

$$U(T, V, n)$$

Per $n = \text{cost.}$ $U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$C_V = \text{calore specifico molare a volume costante .}$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Per $V = \text{cost.}$ ossia $dV=0$

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

$C_V = \text{calore specifico molare a volume costante .}$

Ricordando che per un sistema “ideale”

$$U = \frac{\sigma}{2} R T$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\sigma}{2} R$$

Il calore specifico (molare) è proporzionale al numero dei gradi di libertà del sistema

Questa espressione correla il valore di C_V di un materiale in un dato stato fisico (solido, liquido, gassoso) con il numero di gradi di libertà (effettivi) della molecola.

METALLI ALLO STATO SOLIDO

I metalli sono materiali con “molecole” monoatomiche che occupano posizioni fisse di un reticolo, intorno alle quali oscillano con elevata frequenza ($\nu \sim 10^{12}$ Hz).

Ogni oscillazione ha 3 componenti cartesiane.

Per questo motivo, ogni componente cartesiana dell'oscillazione implica 2 gradi di libertà, uno relativo alla energia potenziale, l'altro relativo all'energia cinetica. Pertanto:

$$\sigma_{\text{vibr}} = 3 + 3 = 6.$$

$$C_V (\text{metalli}) = 6/2 R \sim 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

**Previsione che corrisponde alla evidenza sperimentale per $T \geq T_{\text{ambiente}}$
[Dulong e Petit (1825)]**

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA:

Postulati:

L'ENERGIA SI CONSERVA

DUE SISTEMI CHIUSI IN CONTATTO TERMICO TRA LORO
TENDONO A PORTARSI ALLA STESSA TEMPERATURA

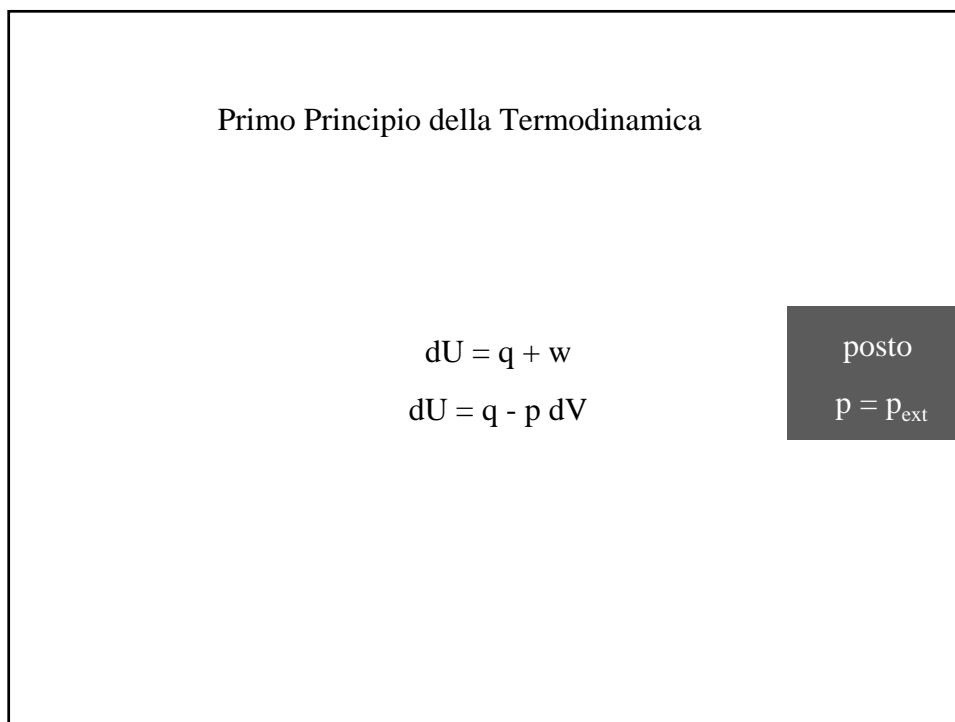
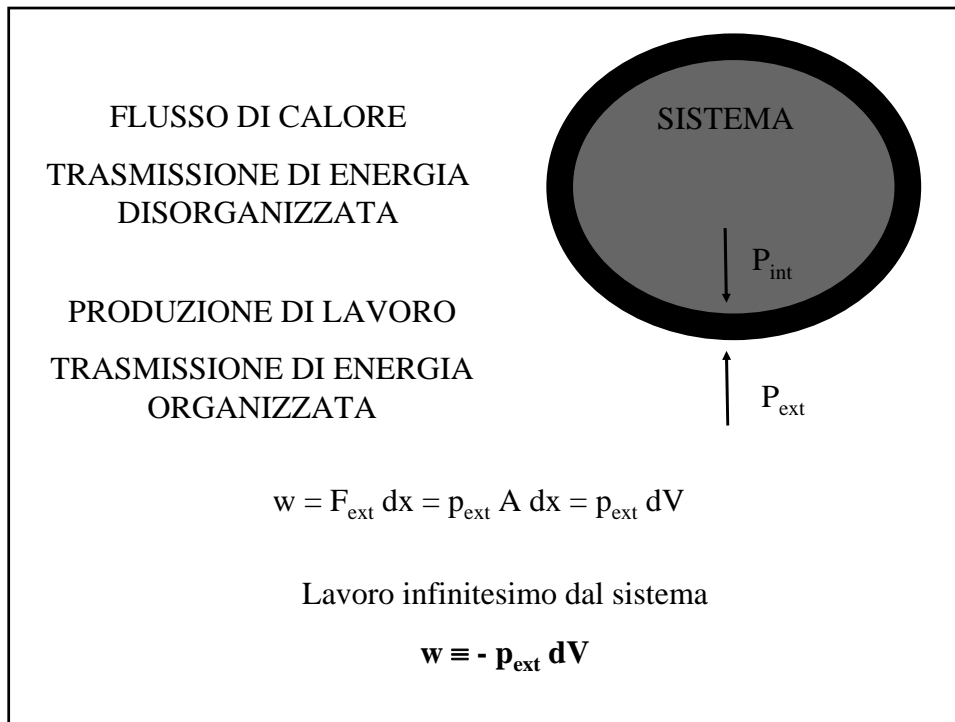
TRA DUE SISTEMI IN CONTATTO TERMICO IL
CALORE FLUISCE SEMPRE DA QUELLO A
TEMPERATURA SUPERIORE A QUELLO A
TEMPERATURA INFERIORE

TRASFORMAZIONI ALL'INTERNO DI UN SISTEMA
ISOLATO, $dU = 0$

TRASFORMAZIONI ALL'INTERNO DI UN SISTEMA
CHIUSO e/o APERTO, $dU \neq 0$

dU E' UN DIFFERENZIALE ESATTO

ossia dipende solo dall'energia dello stato iniziale e da
quella dello stato finale del processo considerato.



$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = TdS - pdV + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$$

Per un sistema ad un solo componente

$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = TdS - pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

I° principio
della
termodinamica

$$dU = q + w$$

$$q = TdS \quad dS = \frac{q}{T} \quad w = -pdV$$

Processi reversibili

Primo Principio della Termodinamica

$$dU = q + w$$

$$dU = q - p dV$$

$$dU = q$$

posto
 $dV = 0$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{q}{dT} = \frac{dQ}{dT}$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_V dT \Rightarrow \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Per $C_V = \text{costante}$

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta U = C_V \cdot \Delta T$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

L'entropia dell'universo tende ad aumentare

oppure:

Esiste una funzione delle varie variabili estensive di ogni sistema composto (chiamata entropia) che è definita in tutti gli stati di equilibrio, e che gode delle seguenti proprietà: è una funzione continua, derivabile, additiva rispetto ai sottoinsiemi che compongono il sistema, monotonicamente crescente dell'energia ed inoltre in assenza di vincoli interni, i valori delle variabili estensive sono tali da far raggiungere all'entropia il valore massimo, tra tutti quelli che essa può assumere nei vari stati di equilibrio nei quali il sistema è soggetto a vincoli.

In parole semplici "Nei sistemi isolati i processi spontanei si svolgono con un aumento di entropia.

All'equilibrio $dS = 0$ "

ENTALPIA, $H(T, p)$

$$H \equiv U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + \cancel{Vdp}$$

Per $p = \text{cost.}$

$$dH_p = dU + pdV = q_p$$

Calore specifico C_p

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$q_p = dH_p = C_p dT$$

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Equazione o legge di Kirchhoff

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$