

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

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

Lezione 3

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 2010-2011

TRASFORMAZIONI DEL SISTEMA

- i. TRASFORMAZIONI ALL'INTERNO DI UN SISTEMA ISOLATO, $dU = 0$.
- ii. TRASFORMAZIONI ALL'INTERNO DI UN SISTEMA CHIUSO e/o APERTO, $dU \neq 0$.

Nel caso (ii) la variazione di energia è dovuta a scambi con l'ambiente, che possono avvenire secondo due modalità principali:

- FLUSSO DI CALORE, cioè trasmissione di energia "disorganizzata".
- PRODUZIONE DI LAVORO (meccanico, elettrico, ecc.), cioè trasmissione di energia "organizzata". Per semplicità considereremo solo i casi in cui il lavoro è di tipo meccanico.

$$dU = q + w$$

Il primo principio della Termodinamica sancisce semplicemente che qualunque variazione di energia del sistema deve corrispondere al bilancio complessivo di calore e lavoro scambiati con l'ambiente.

$$w = -p_{\text{ex}} dV$$

$$dU = q - p dV$$

q è la quantità infinitesima di calore scambiata con l'ambiente e
 $p = p_{\text{ex}}$.

- dU è un differenziale esatto (infatti la variazione finita di U dipende solo dall'energia dello stato iniziale e da quella dello stato finale del processo considerato),
- w e q non sono sempre differenziali esatti, ma solamente per processi particolari, cioè:

ISOCORO (a volume costante, $dV = 0$),

ISOBARO (a pressione costante, $dp = 0$),

ISOTERMICO (a temperatura costante, $dT = 0$),

ADIABATICO (senza scambio di calore $q = 0$),

CICLICO (senza variazione complessiva di energia, $\Delta U = 0$).

Primo Principio della Termodinamica

$$dU = q + w$$

$$dU = q - p dV$$

$$dU = q$$

posto

$$dV = 0$$

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

$H(T, p, n)$

Per $n = \text{cost.}$ $H(T, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

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

$C_p =$ calore specifico molare a pressione costante.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Per $p = \text{cost.}$ ossia $dp=0$

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

$C_p = \text{calore specifico molare a pressione costante.$

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

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

$$q_p = dH_p = C_p dT$$

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

- dU è un differenziale esatto (infatti la variazione finita di U dipende solo dall'energia dello stato iniziale e da quella dello stato finale del processo considerato),
- w e q non sono sempre differenziali esatti, ma solamente per processi particolari, cioè:

ISOCORO (a volume costante, $dV = 0$),

ISOBARO (a pressione costante, $dp = 0$),

ISOTERMICO (a temperatura costante, $dT = 0$),

ADIABATICO (senza scambio di calore $q = 0$),

CICLICO (senza variazione complessiva di energia, $\Delta U = 0$).

PROCESSO ISOCORO: $dV = 0$

NON C'È LAVORO MECCANICO: $w = -pdV = 0$

$$dU = q_v$$

Il calore scambiato a volume costante coincide col differenziale esatto dU ed è integrabile. Poichè $U = U(V,T)$, il differenziale esatto di U è:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad dU_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = C_v dT = q_v$$

C_v è il calore (specifico) molare a volume costante

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_v$$

PROCESSO ISOBARO: $dp = 0$

$q_p = dU + p dV =$ differenziale esatto

$$W_p = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{U_1}^{U_2} dU + p \int_{V_1}^{V_2} dV = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

Si definisce ENTALPIA la funzione termodinamica

$$H = U + pV = H(T,p)$$

PROCESSO ISOBARO: $dp = 0$

$$dH_p = dU + pdV = q_p$$

$$Q_p = \Delta H_p = (H_2 - H_1)_p$$

NEI PROCESSI A PRESSIONE COSTANTE LA VARIAZIONE DI ENTALPIA COINCIDE CON IL CALORE SCAMBIATO TRA SISTEMA E AMBIENTE.

Calore (specifico) molare a pressione costante $\longrightarrow C_p = \frac{q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Per una mole di gas ideale: $pV = RT$

$$U = U(T); \quad dU = dU_V = C_V dT$$

quindi $dH = dU + d(pV) = dU + RdT = C_p dT$

ovvero

$$C_p - C_V = R$$

PROCESSO ISOTERMO: $dT = 0$

$$dU = q + w = q - p dV$$

La condizione $dT = 0$ ha conseguenze immediate per il caso di un sistema costituito da GAS IDEALE:

$$dU = 0$$

$$q = p dV = -w \text{ (differenziale esatto)}$$

$$q = RT dV/V$$

$$Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -W$$

Tutto il lavoro compiuto dal sistema (nel caso di espansione) equivale esattamente al calore Q assorbito dal sistema e fornito dall'ambiente: quest'ultimo ha agito da TERMOSTATO.

PROCESSO ADIABATICO: $q = 0$

$$dU = w = -p dV \text{ (differenziale esatto)}$$

Nel caso di un GAS IDEALE:

$$dU = C_v dT = -p dV = -RT dV/V$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -RT \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

avendo posto $(C_p - C_v) = R$ e

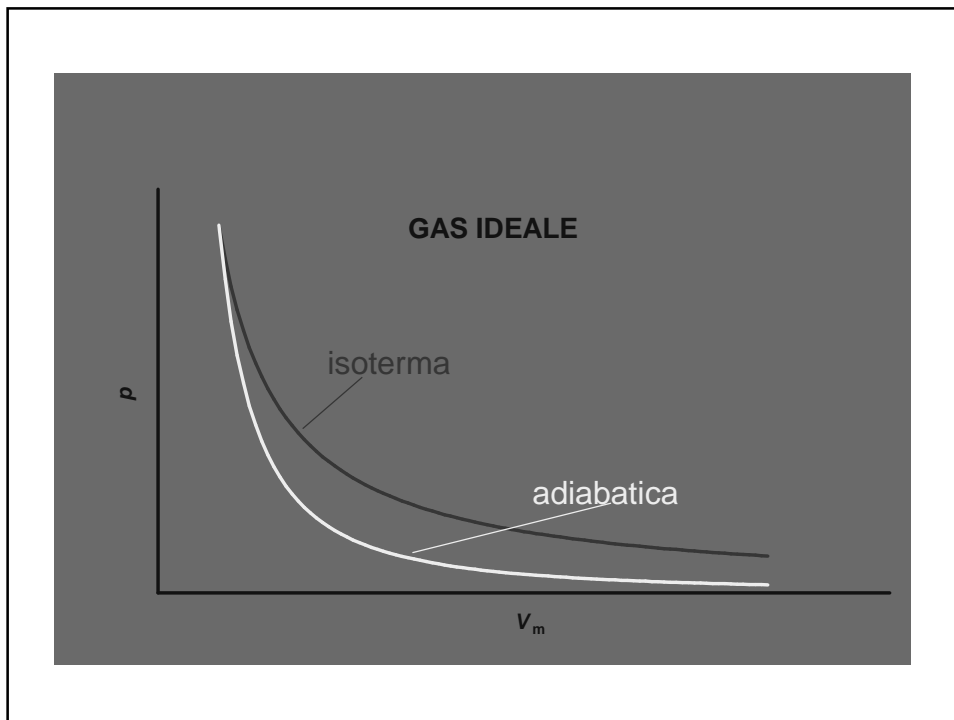
$\gamma = C_p / C_v$, si ottiene:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p V^\gamma = \text{costante}$$

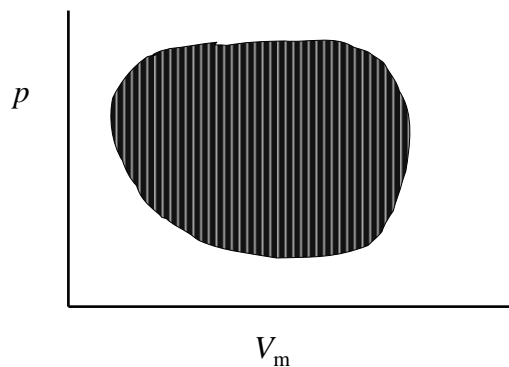


PROCESSO CICLICO: $\Delta U = 0$

$$U = Q + W = 0$$

$$Q = -W$$

Il lavoro corrisponde all'area del piano di Clapeyron (p, V_m) racchiusa dal tracciato che rappresenta il processo ciclico.



RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA

Macchina termica è un sistema che produce lavoro assorbendo calore da un serbatoio a temperatura elevata e cedendo calore ad un serbatoio a temperatura inferiore. Il tipo di processo a cui fare riferimento è quello ciclico:

$$W = - Q = - [Q_{\text{assorbito}} - Q_{\text{ceduto}}]$$

Il lavoro compiuto equivale alla differenza tra calore assorbito e calore ceduto dal sistema, cioè

$$W < Q_{\text{assorbito}}$$

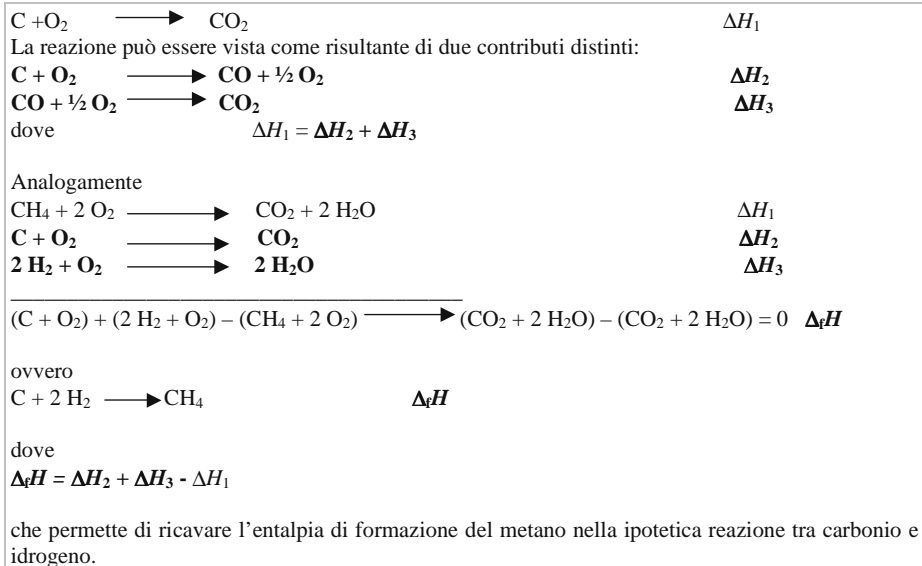
Il rendimento del processo ciclico è dato dal rapporto :

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{assorbito}}}$$

LA LEGGE DI HESS

Poichè la funzione entalpia, H , ammette un differenziale esatto, la sua variazione finita dipende solo dallo stato finale e dallo stato iniziale del sistema, ma non del cammino percorso.

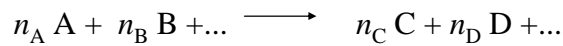
Ciò vale anche quando si consideri una reazione chimica, che infatti equivale ad un processo da uno stato 1 (reagenti) ad uno stato 2 (prodotti). Abitualmente le reazioni chimiche si osservano e si studiano in condizioni di pressione costante: il calore scambiato tra sistema, nel quale avviene la reazione, e ambiente circostante equivale al H di reazione. (Uno studio corretto della reazione chimica richiede che anche la temperatura del sistema resti costante). Quando, a partire dallo stesso stato di reagenti, è possibile raggiungere lo stato dei prodotti secondo più vie, la legge di Hess predice che il H di reazione non cambia.



L'ENTALPIA DI FORMAZIONE DI UN COMPOSTO È LA VARIAZIONE DI ENTALPIA CHE ACCOMPAGNA LA REAZIONE DI FORMAZIONE DEL COMPOSTO A PARTIRE DAGLI ELEMENTI CHIMICI COSTITUTIVI PRESI NELLA FORMA MOLECOLARE E NELLO STATO FISICO STABILI ALLA TEMPERATURA CONSIDERATA.

SE LO STATO FISICO È QUELLO STANDARD (vedi oltre) L'ENTALPIA DEGLI ELEMENTI VIENE CONSIDERATA NULLA E SI PARLA DI ENTALPIA DI FORMAZIONE STANDARD, O SEMPLICEMENTE ENTALPIA STANDARD, DEL COMPOSTO.

Data una reazione chimica (le stesse considerazioni valgono tuttavia per un qualsiasi processo che porti da uno stato di equilibrio all'altro) del tipo:



di cui si conosce il H alla temperatura T_1 e alla pressione p , si vuole prevedere il H alla temperatura $T_2 > T_1$, alla stessa pressione p .

Per definizione,

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = \sum_i n_i H_i \quad (i = A, B, C, D)$$

dove i coefficienti stechiometrici n_i vanno presi col segno positivo se si riferiscono ai prodotti e col segno negativo se riguardano i reagenti. Da questa definizione discende che:

Equazione di Kirchhoff

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_i n_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \sum_i n_i C_{p,i} = \Delta C_p$$



$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Se l'intervallo di temperatura (T_1, T_2) è tale da non comportare significative variazioni di C_p , l'integrazione è possibile quando si conoscano i calori specifici molari di reagenti e prodotti a T_1 .

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

Equazione o legge di Kirchhoff

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