



Centro Stampa

ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

N° 3824

CHIMICA FISICA

DI SALAMANO STEFANIA

COMPLEMENTI DI ANALISI INFINITESIMALE

Funzioni a due e più variabili indipendenti. Rappresentazione grafica. Derivate parziali. Forme differenziali e differenziali esatti. Proprietà dei differenziali esatti. Integrali di linea e loro proprietà

TERMODINAMICA CHIMICA

Sistemi e stati termodinamici. Trasformazioni reversibili ed irreversibili. Grandezze, unità e simboli in termodinamica chimica (Norme IUPAC). Grandezze intensive ed estensive. Lavoro meccanico in termodinamica. Calore e “zeroesimo principio” della termodinamica. Capacità termica. Gas perfetti e gas reali. Capacità termiche a volume o pressione costante. Esperienze di Joule e Joule-Thomson. Temperatura di Boyle e temperatura d'inversione.

Primo Principio. Equivalenza tra calore e lavoro. Energia interna. Entalpia. Calore scambiato a volume o pressione costante. Variazioni energetiche nelle trasformazioni fisiche dei gas perfetti (isocore, isobare, isoterme, adiabatiche). Termochimica e calorimetria. Leggi di Hess. Transizioni di fase ed equilibri di fase. Calorimetria di combustione. Classificazione dei calorimetri e calorimetria DSC. Entalpie standard di formazione dei composti chimici. Equazioni di Kirchhoff. Energie di legame da dati termochimici ed energia di risonanza (caso del benzene). Metodi di additività di legame e di additività di gruppo per il calcolo delle capacità termiche e di altre grandezze termodinamiche

Secondo Principio. Ciclo di Carnot. Entropia. Variazioni di entropia nelle trasformazioni reversibili ed irreversibili. Disuguaglianza di Clausius. Variazioni di entropia nelle transizioni di fase (regole di Richard, Walden e Trouton). Entropia dei gas perfetti. Entropia di miscelamento. Variazioni di entropia a volume o pressione costante e determinazione dell'entropia (terzo principio). Energie di Helmholtz e Gibbs e loro significato fisico. Condizioni termodinamiche generali per l'equilibrio di un sistema. Relazioni di Maxwell. Equazioni di Gibbs-Helmholtz.

Equilibrio chimico. Sistemi aperti (omogenei ed eterogenei). Grandezze molari parziali. Potenziale chimico e condizioni di equilibrio termodinamico dei sistemi aperti. Sistemi eterogenei: regola delle fasi e diagrammi di fase. Equazioni di Clapeyron e di Clausius-Clapeyron. Potenziale chimico dei gas perfetti. Sistemi reazionali omogenei: costanti di equilibrio ed energia standard di Gibbs di reazione. Diagrammi di Ellingham per gli ossidi metallici. Equazione di van't Hoff e sua integrazione.

STRUTTURA DELL'ATOMO E DELLE MOLECOLE

Teoria quantistica e struttura atomica. Spettri atomici e potenziali di ionizzazione (VOIE). Atomo di Bohr e numeri quantici. Calcolo dell'energia dell'elettrone e del raggio delle orbite nell'atomo di H. Costante di Rydberg e spettri dell'idrogeno. Principio di esclusione di Pauli. Principio di Aufbau. Sistema periodico degli elementi. Critica dell'atomo di Bohr.

Meccanica quantistica. Natura ondulatoria dell'elettrone e meccanica ondulatoria (De Broglie). Principio di indeterminazione (Heisenberg). Equazione d'onda (onde progressive e stazionarie). Condizioni al contorno, autofunzioni e autovalori. Equazione di Schrödinger: interpretazione fisica e rappresentazione grafica tridimensionale di orbitali. Condizione di normalizzazione. Elettrone nella scatola. Soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di H: funzioni $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$. Numeri quantici per l'elettrone nell'atomo. Orbitali atomici s , p , d e loro rappresentazioni grafiche (ψ , ψ^2 , $4\pi r^2 \psi^2$). Energia degli orbitali atomici e VOIE. Atomi con più di un elettrone: metodo variazionale (atomo di He).

Legame chimico. Metodo dell'orbitale molecolare (MO) e del legame di valenza (VB). Orbitali leganti e antileganti (metodo MO-LCAO). Energia degli orbitali: studio della molecola H_2^+ : calcolo della costante di normalizzazione e degli integrali di Coulomb e di scambio. Molecole omonucleari di elementi dal Li al F e ibridazione sp (orbitali σ e π). Confronto con molecole di elementi alcalini e alogeni. Molecole biatomiche eteronucleari: HF, LiH, BF, NO, CO ed altre. Molecole poliatomiche: metodo VSEPR (regole di Gillespie). Polarità del legame e scala della elettronegatività di Pauling. Diagrammi di Walsh. Molecole BeH_2 , H_2O , BH_3 , NH_3 , CH_4 . Molecole organiche: legame CC doppio e triplo (etilene e acetilene), gruppi $-CO$ e $-CN$, benzene. Forze secondarie e legame idrogeno. Influenza del legame-H sulle proprietà delle sostanze. Il caso di H_2O e il legame idrofobico.

CINETICA CHIMICA

Generalità. Sistemi reazionali omogenei ed eterogenei. Legge dell'azione di massa e velocità di reazione. Moleolarità e ordine di reazione. Velocità specifica di reazione.

Caratterizzazione matematica dei sistemi cinetici. Reazioni di ordine zero, primo, secondo e terzo. Velocità specifica di reazione e semi-periodo. Determinazione dell'ordine di reazione. Reazioni complesse: reazioni reversibili, consecutive e parallele.

Reazioni per radicali. Meccanismo: innesco, propagazione ed interruzione della catena. Esperienza di Paneth. Teoria dello stato stazionario nelle reazioni radicaliche. Cinetica delle reazioni esplosive: caso $H_2 + O_2$.

Velocità di reazione e temperatura. Legge di Arrhenius. Energia di attivazione. Teoria semplice degli urti. Cenni sulla teoria delle velocità assolute di reazione. La struttura del complesso attivato e la superficie d'energia potenziale. Coordinata di reazione. Entalpia ed entropia di formazione del complesso attivato. Catalisi.

BIBLIOGRAFIA

- R.L. DeKoch, H.B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin-Cummings Publ. Co., Menlo Park, California, 1980 (ristamp. anast. W.H. Freeman & Co., c/o Macmillan Press Ltd., Houndmills, Basingstoke, Hampshire RG21 6XS, UK).
- W.J. Moore, *Chimica Fisica*, Piccin Padova, 1990.
- A. Martin, J. Swarbrick, A. Cammarata, *Physical Pharmacy (Physical Chemical Principles in the Pharmaceutical Sciences)*, Lea & Febiger, Philadelphia, USA, 1983.
- P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 1998.
- P.W. Atkins, *Chimica Fisica*, 3a Ed. Ital. (5a Ed. Inglese), Zanichelli, Bologna 1997.

NORME I.U.P.A.C. (\Rightarrow International Union of Pure and Applied chemistry)

La IUPAC è un'unione internazionale che ha come obiettivo quello di unificare il linguaggio della materia in questo attraverso l'unificazione dei simboli e delle unità di misura.
Ha diverse divisioni suddivise in commissioni: la 1ª divisione è la:

CHIMICA FISICA: suddivisa in:
nomenclatura
termodinamica
...



Green book: libro con copertina verde condensato in un pieghevole di 4 pagine.

contiene informazioni su quantità, unità e simboli in chimica fisica adottati dal S.I.

Il S.I. adotta 7 grandezze fondamentali che danno luogo alle altre grandezze sono:

- lunghezza
- massa
- tempo
- temperatura
- q.tà di sostanza (mol)
- corrente
- intensità luminosa

Joule \rightarrow Joule

Pressione \rightarrow Pascal

COMPLEMENTI di MATEMATICA

Concetto di funzione a 2 variabili

Una funzione è una relazione fra due quantità tale per cui una di queste due quantità varia e l'altra varia di conseguenza in modo definito dalla legge che le associa (= funzione, appunto)

Le funzioni a 2 variabili x, y di cui } una è var. dipendente
l'altra è var. indipendente

Si possono indicare con Scrittura:

• $F(x, y)$ scrittura che non permette di distinguere la var. dipendente da quella indipendente

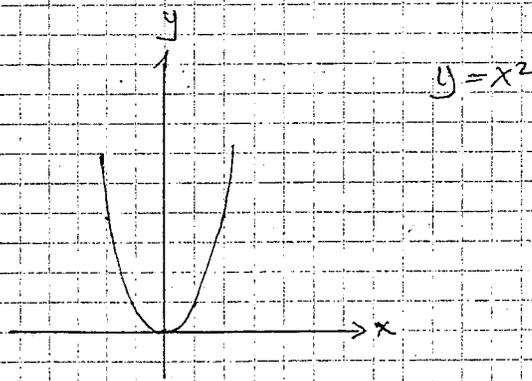
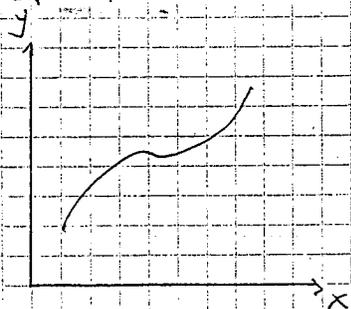
• $y = f(x)$ scrittura che specifica che
 $x \rightarrow$ è la var. indipendente
 $y \rightarrow$ è la var. dipendente

Questa è una scrittura di tipo imperato perché nell'esplorata la legge che associa la var. dip. dalla var. indep.

$y = x^2$ è scrittura esplorata.

Tali funzioni sono a una variabile dipendente; sulla base della relazione che sussiste fra x e y a ogni valore di x è associato un valore di y sugli assi cartesiani: si ottengono così

il grafico



In genere, però, le funzioni in chimica fisica sono a 3 var.:

Es: $PV = nRT$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = f(n, V, T) \quad R = \text{cost}$$

$$PV_m = RT$$

$$P = \frac{RT}{V_m}$$

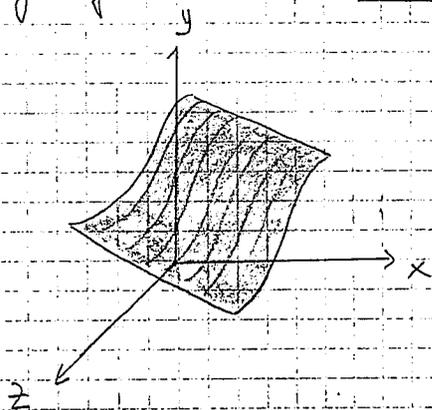
→ Notazione IUPAC: tutte le grandezze molar si scrivano con pedice in basso in corsivo ←

Funzioni a 2 variabili indipendenti

$$z = f(x, y)$$
 dove $z \rightarrow$ var dip.
 $x, y \rightarrow$ var indep.

Grafico

Le funzioni a 2 variabili indipendenti sono rappresentabili graficamente mediante una terna di assi cartesiani



A ogni coppia di valori x, y è associato un valore di z corrisposto mediante una legge precisa (= funzione)

La funzione a due var indep è una superficie

Scrittura in forma implicita di una funzione a più variabili

$$F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{no rappresentazione grafica})$$

Con più var. non si può procedere a una rappresentazione grafica

La 1ª operazione di analisi infinitesimale che affrontiamo è

DERIVAZIONE \Rightarrow derivare una funzione significa studiare il lim. del rapporto incrementale per $h \rightarrow 0$

$$f'(x) = \frac{dy}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad \leftarrow \text{rapporto incrementale}$$

DERIVATE PRIME: Derivata 1ª = coeff. angolare della retta tangente
Sono derivate parziali

Nel caso delle funzioni a 2 var. non si possono avere derivati totali. Esistono 2 derivate parziali, una fatta mantenendo x costante e analizzando la variabile di y, l'altra fatta mantenendo y costante (ogni volta tengo una delle due variabili costante)

- ①. Derivata parziale fatta rispetto a x mantenendo y costante

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h}$$

- ②. Derivata parziale fatta rispetto a y mantenendo x costante

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x, y+h) - f(x, y)}{h}$$

h oppure k, incremento a piacere.

ESEMPLI:

1) $z = 3x^2 + \frac{1}{y} + xy$

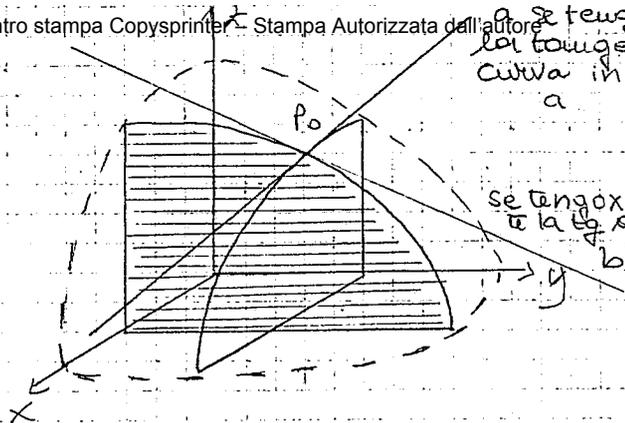
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 6x + 0 + y = 6x + y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 - \frac{1}{y^2} + x = x - \frac{1}{y^2}$$

2) $z = 3x^2 + 6x + xy$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 6x + 6 + y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 + 0 + x = x$$



Se tengo y costante
la tangente alla
curva in P_0 è
a

Se tengo x costante
la tangente alla curva
in P_0 è
b

Se le derivate
prime sono due.

Se tengo x costante

→ la tg alla curva in P_0
è b

Se tengo y costante

→ la tg alla curva in P_0
è a

Derivata 1a: coeff. angolare
della retta tangente

DERIVATE SECONDE → $\frac{d^2y}{dx^2}$

Per ogni derivata 1a abbiamo due derivate 2e.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \begin{cases} \nearrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y \\ \searrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_x \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \begin{cases} \nearrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_y \\ \searrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_x \end{cases}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

(derivata in croce)

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

(derivata in croce)

In realtà le derivate seconde sono solamente tre perché

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

le derivate in croce sono uguali

ESEMPI:

D $z = 3x^2 + \frac{1}{y} + xy$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 6x + y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = x - \frac{1}{y^2}$$

le derivate seconde sono:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} (6x + y) \right]_y = 6$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(x - \frac{1}{y^2}\right) \right]_x = \frac{2}{y^3}$$

Derivate in croce

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} (6x+y) \right]_x = 1$$

le derivate in croce sono uguali

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} (x - \frac{1}{2}z) \right]_y = 1$$

2) considero la legge dei gas riferita a 1 mol di gas

$$P V_m = RT \quad P = \frac{RT}{V_m}$$

derivate seconde prime $P = f(T, V_m)$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = - \frac{RT}{V_m^2}$$

derivate parziali

derivate in croce

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{R}{V_m} \right) \right]_T = - \frac{R}{V_m^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T \right]_{V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{RT}{V_m^2} \right) \right]_{V_m} = - \frac{R}{V_m^2}$$

DIFFERENZIALI

=> Concetto di forma differenziale
Le forme differenziali sono funzioni
moltiplicate x il differenziale della
variabile che le caratterizza

FUNZIONI A 1 VAR.

$$g(x) dx$$

as. scaturita è un differenziale se:

$$g(x) = f'(x) \quad , \quad y = f(x)$$

da cui: $dy = f'(x) dx$: differenziale della funzione $f(x)$

FUNZIONI A 2 VAR.

Nel caso delle funzioni a 2 var. in cui pendenti $z = f(x, y)$

$z = f(x, y)$ la forma implicita di una forma differenziale
è la seguente

$$X(x, y) dx + Y(x, y) dy$$

forma implicita
di una forma
differenziale
in due variabili

Il differenziale di una funzione a 2 var. è completo o totale e non parziale come le derivate

Significato geometrico: il differenziale è un segmento dato dalla somma dei termini:

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

Significato geom:
(somma di due segmenti)

La forma

DIFFERENZIALE ESATTO

$X(x,y) dx + Y(x,y) dy$ ← forma differenziale implicita

è un differenziale esatto se

- $X(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = f'_x(x,y)$
- $Y(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = f'_y(x,y)$

Condizioni necessarie
che una forma differenziale sia un differenziale esatto

Per rendere vere queste condizioni basta derivare in croce tali funzioni e uguagliarle (le derivate 2a in croce sono sempre uguali)

In fatti, visto che dunque:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

si ha che

$$\left[\frac{\partial X(x,y)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial Y(x,y)}{\partial x}\right]_y$$

CONDIZIONE di RECIPROCA di Eulero.

condizione necessaria e sufficiente

La condizione di reciprocità di Eulero è una condizione necessaria e sufficiente affinché la forma generale implicita $X(x,y) dx + Y(x,y) dy$ sia un differenziale esatto.

ESEMPLI:

1) $(6x + y) dx + (x - \frac{y^2}{2}) dy$

Questa forma implicita è un differenziale esatto?

Applico la condizione di Eulero

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} (6x + y) \right]_x = 1$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(x - \frac{x^2}{y^2} \right) \right]_y = 1 - \frac{2xy^2}{y^4} = 1 - \frac{2x}{y^2}$$

As. forma non è differenziale esatto
 Forma differenziale qualsiasi

2) $(1) \left(2x + \frac{1}{y} \right) dx + (2) \left(y - \frac{x}{y^2} \right) dy$

As. forma implicita è differenziale esatto? Applico la condizione di Euleo

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(2x + \frac{1}{y} \right) \right]_x = -\frac{1}{y^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(y - \frac{x}{y^2} \right) \right]_y = -\frac{1}{y^2}$$

As. forma differenziale è anche un differenziale esatto

(1) e (2) sono le derivate parziali della funzione

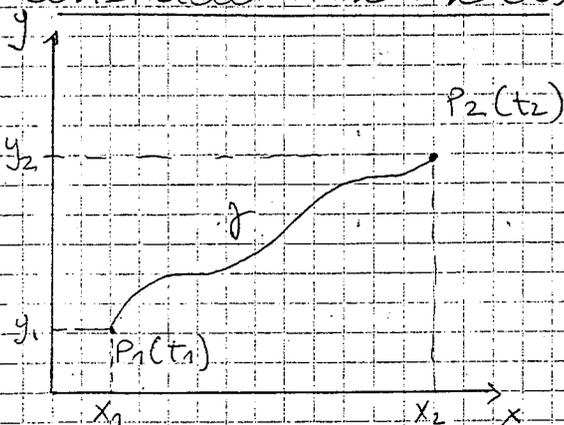
INTEGRALI

Integro una forma differenziale intera, senza spezzarla

$$\int X(x,y) dx + Y(x,y) dy$$

Per poterla integrare devo mantenere la forma differenziale unita. se la spezzo ho un'integrale con due var o solo in dx o solo in dy.

Bisogna collegare le variabili fra di loro: trovo una 3a variabile rispetto alla quale posso far variare X e Y
considero $x = x(t)$ $y = y(t)$



Per ogni valore di t avremo due valori, uno di x e uno di y
 L'arco δ è un arco di linea piana, che la funzione percorre nell'intervallo di valori compresi fra t_1 e t_2 .

Al variabile di t , x e y percorriamo una linea di equazioni parametriche

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases}$$

eg. parametriche di un arco lineare γ

$$\begin{aligned} P_1 &= P(t_1) \\ P_2 &= P(t_2) \end{aligned}$$

punti estremi dell'arco di linea γ

Facendo il differenziale delle eq. parametriche otengo:

$$\begin{aligned} dx &= x'(t) dt \\ dy &= y'(t) dt \end{aligned}$$

L'integrale iniziale si modifica nel seguente modo:

$$\begin{aligned} &\int X(x,y) dx + Y(x,y) dy = \\ &= \int_{\gamma} X[x(t), y(t)] x'(t) dt + Y[x(t), y(t)] y'(t) dt = \end{aligned}$$

Integrale di linea o eseguito rispetto all'arco di linea γ

$$= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ X[x(t), y(t)] x'(t) + Y[x(t), y(t)] y'(t) \right\} dt$$

(Integrale definito)

Applicazione al DIFFERENZIALE ESATTO

Si applica q.s. al caso dei differenziali esatti:

$$dF(x,y) = X(x,y) dx + Y(x,y) dy$$

Assumo $F(x,y)$ primitiva della forma imperata ora introduco la variabile t che unifica x e y :

$$\begin{aligned} dF[x(t), y(t)] &= X[x(t), y(t)] dx + Y[x(t), y(t)] dy = \\ &= X[x(t), y(t)] x'(t) dt + Y[x(t), y(t)] y'(t) dt = \\ &= \int \left\{ X[x(t), y(t)] x'(t) + Y[x(t), y(t)] y'(t) \right\} dt \end{aligned}$$

$$dF[x(t), y(t)] = \left\{ X[x(t), y(t)]x'(t) + Y[x(t), y(t)]y'(t) \right\} dt$$

Integrale esteso all'arco:

$$\int_{\gamma} X(x, y) dx + Y(x, y) dy = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ X[x(t), y(t)]x'(t) + Y[x(t), y(t)]y'(t) \right\} dt$$

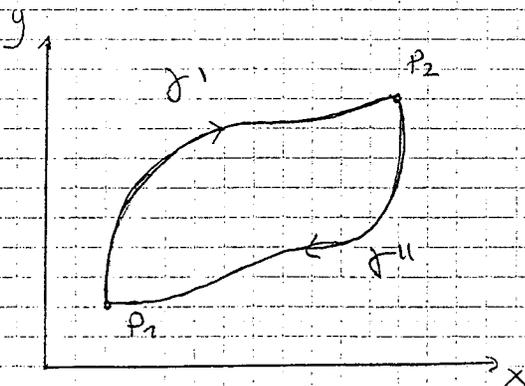
= se la forma differenziale è un differenziale esatto

$$= \int_{t_1}^{t_2} dF[x(t), y(t)] = F[x(t_2), y(t_2)] - F[x(t_1), y(t_1)]$$

= $F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$ differenziale del valore della funzione agli estremi dell'integrale considerato.

In q.s. modo si è dimostrato che se si fa l'integrale di un differenziale esatto, q.s. integrale è uguale alla differenza fra il valore finale e quello iniziale della curva. Ogni volta che ho un differenziale esatto e lo integro, compio un integrale di linea il cui valore sarà il valore della funzione di giacitura agli estremi dell'intervallo (tipica proprietà delle funzioni termodinamiche, non dipendono dal percorso)

l'integrale di un differenziale esatto è indipendente dal percorso compiuto dalla linea f, ma solo dai valori estremi della linea f.



consideriamo

- il percorso f_1 come l'andata che va da P_1 a P_2 secondo f_1
- il percorso f_2 come il ritorno che va da P_2 a P_1 secondo f_2

si ha che:



$$\int_{f_1} X(x, y) dx + Y(x, y) dy = \int_{f_2} X(x, y) dx + Y(x, y) dy$$

esce: $\int_{f_1} X(x, y) dx + Y(x, y) dy - \int_{f_2} X(x, y) dx + Y(x, y) dy = 0$

$$\int_1^2 X(x, y) dx + Y(x, y) dy - \int_2^1 X(x, y) dx + Y(x, y) dy = 0$$

7

Qs. scrittura si può riassumere col simbolo:

$$\oint = \text{integrale ciclico}$$

$$\oint_{r_1, r_2} X(x, y) dx + Y(x, y) dy = 0$$

In termini termodinamici il grafico precedente è un ciclo.

Riassumendo, gli integrali in questione sono integrali di linea ed hanno le seguenti proprietà:

- 1) sono indipendenti dal percorso
- 2) se ciclici, sono nulli

ESERCIZIO

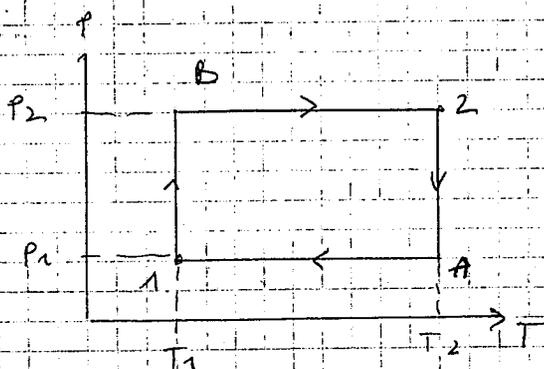
$$\frac{RT}{P} dP - R dT$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y$$

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P} \right) \right]_P &= \frac{R}{P} \\ - \left[\frac{\partial}{\partial P} (R) \right]_T &= 0 \end{aligned} \right\}$$

non è un diff. esatto

Condizione di esattezza



In generale

$$\Delta W = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right]$$

percorso A

$$\begin{aligned} \Delta W_A &= \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_1} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right] + \int_{T_2, P_1}^{T_2, P_2} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right] = \\ &= R T_2 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} - R \int_{T_1}^{T_2} dT = R T_2 \ln \frac{P_2}{P_1} - R (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Percorso B

$$\Delta W_B = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right] + \int_{T_1, P_2}^{T_2, P_2} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right] =$$

$$= R T_1 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} - R \int_{T_1}^{T_2} dT = R T_1 \ln \frac{P_2}{P_1} - R (T_2 - T_1)$$

se la forma differenziale scelta non è un differenziale esatto, secondo il percorso scelto l'integrale è differente

$$\bullet \quad \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{R}{P} \right) \right]_T = - \frac{R}{P^2}$$

Il differenziale è esatto

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{RT}{P^2} \right) \right]_P = - \frac{R}{P^2}$$

In generale

$$\Delta U = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} \left[\frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \right]$$

$$\Delta U_A = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_1} \left[\frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \right] = \frac{R}{P} (T_2 - T_1) = \frac{R T_2}{P_2} - \frac{R T_1}{P_1} =$$

$$= V_2 - V_1$$

Se P è costante $P_1 = P_2$

$$\Delta U_B = \int_{T_1, P_1}^{T_1, P_2} \left[\frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \right] = \int_{T_1, P_1}^{T_1, P_2} - \frac{RT}{P^2} dP =$$

$$= \int_{T_1, P_1}^{T_1, P_2} \frac{RT}{P} = \quad \text{Se T è costante}$$

$$= \frac{R T_1}{P_2} - \frac{R T_1}{P_1} = V_2 - V_1$$

A seconda del percorso scelto l'integrale non cambia
se la forma differenziale scelta è un ~~integrale~~^{diff} ~~esatto~~

La correlazione fra le caratteristiche chimiche e fisiche di un sistema è l'oggetto di studio della chimica fisica.

CHIMICA

FISICA

(\Rightarrow Physical chemistry)

sost.

agg.

Da non confondere con

FISICA

CHIMICA

(\Rightarrow chemical physics)

sost.

agg.

PROGRAMMA \rightarrow Segue 3 filoni in particolare sul modello dell'Atkins:

① EQUILIBRIO: il 1° capitolo riguarda la termodinamica chimica e l'equilibrio chimico.
Richiede concetti di matematica (funzioni a + variabili)

② STRUTTURA dell'ATOMO e delle MOLECOLE
Mechanica quantistica

③ CINETICA CHIMICA = dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura

\downarrow
velocità "specifiche" di reazione, o la "specifiche" significa "normalizzate" (k) Riferita ad una grandezza che la unifica e la rende confrontabile. Specifica come il peso specifico.

4 ore/settimana
(80 ore)

+

esercitazioni

(100 ore)

inizio di dicembre

ESAME → prova scritta + prova orale

Valida x 2 sessioni

6 appelli

- 2 nella sessione estiva

- 2 nella sessione autunnale

- 2 nella sessione invernale

A 1 settimana di distanza

Il voto orale non fa media con lo scritto

Lo scritto è d'acconto x l'orale che è la prova vera.

Esercizi + domande

Le esercitazioni tendono alla prova scritta.

13 domande in 1h e mezza.

Valutazione in tredicesimi trasformati

In trentesimi

Il risultato deve essere giusto.

PROGRAMMA

- complementi di analisi infinitesimale
- termodinamica chimica
- struttura dell'atomo e delle molecole
- cinetica chimica

TESTI

- Atkins ↗ Ed. Italiana (3^a) - Sulla 5^a inglese

Ed. Inglese (5^a)

- R.L. DeKoch and H.B. Gay "Chemical Structure and Bonding", Benjamin Cummings Publ. Co.
- Nomenclatura IUPAC. (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Derivate parziali : $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

Derivate seconde : le derivate seconde sono 3 perché le derivate in croce sono uguali

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \rightarrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \rightarrow \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

Differenziale $X(x,y) dx + Y(x,y) dy$

Significato geometrico

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

Condizione necessaria perché una forma differenziale sia un differenziale esatto

$$X(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = f'_x(x,y)$$

$$Y(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = f'_y(x,y)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

$$\left[\frac{\partial X(x,y)}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial Y(x,y)}{\partial x} \right]_y$$

CONDIZIONE DI RECIPROCITÀ DI EULER

Integrali

$$\int X(x,y) dx + Y(x,y) dy =$$

$$= \int_{\gamma} X[x(t), y(t)] x'(t) dt + Y[x(t), y(t)] y'(t) dt =$$

10

$$= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ X[x(t), y(t)] x'(t) + Y[x(t), y(t)] y'(t) \right\} dt$$

Applicazione al differenziale esatto

$$\begin{aligned} dF[x(t), y(t)] &= X[x(t), y(t)] dx + Y[x(t), y(t)] dy = \\ &= X[x(t), y(t)] x'(t) dt + Y[x(t), y(t)] y'(t) dt = \\ &= \left\{ X[x(t), y(t)] x'(t) + Y[x(t), y(t)] y'(t) \right\} dt \end{aligned}$$

Integrale esteso all'arco

$$\begin{aligned} \int_{\gamma} X(x, y) dx + Y(x, y) dy &= \\ = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ X[x(t), y(t)] x'(t) + Y[x(t), y(t)] y'(t) \right\} dt &= \begin{array}{l} \text{se la forma} \\ \text{differenziale} \\ \text{è un differenziale} \\ \text{esatto} \end{array} \\ = \int_{t_1}^{t_2} dF[x(t), y(t)] = F[x(t_2), y(t_2)] - F[x(t_1), y(t_1)] = \\ = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1) \end{aligned}$$

Termodinamica Chimica

La termodinamica è una disciplina di tipo fisico che si occupa delle trasformazioni di calore in lavoro e viceversa.
 Si fonda su 4 principi opportunamente adattati in campo chimico.

- 1° principio
 - 2° principio
 - 3° principio : entropia
 - "zeresimo"
- } Si oppongono al moto perpetuo di 1ª specie

Esistono 2 modi di affrontare l'argomento :

- 1) Metodo classico → tiene conto delle proprietà macroscopiche della materia
- 2) Metodo statistico → si fonda sull'analisi della distribuzione delle proprietà a livello atomico e subatomico

Il percorso della termodinamica statistica è più breve poiché qs. classica è più giovane, quello della termod. statistica trova le sue radici nel 18° sec.

Noi ci occupiamo della termodinamica classica, che si basa su leggi, frutto di osservazioni sperimentali (es. la base sperimentale della termodinamica, che parte dall'esperienza e non da modelli teorici)

La prima distinzione da effettuare è quella fra sistema e ambiente che definisce la regione di spazio cui è rivolto il nostro studio:

Sistema → particolare oggetto di studio, allargabile o restringibile

Ambiente → resto dell'universo.

Il sistema è separato dall'ambiente a volte in modo preciso e fisico (es. pareti), a volte si tratta di una superficie immaginaria che allarga e restringe

il sistema

- separazione fisica
- superficie immaginaria

Sistema e ambiente: esempio
In un maglino di considerare un cilindro chiuso con all'interno un liquido in equilibrio col suo vapore



- a) Si può considerare sistema tutto il contenuto del cilindro
- b) Il sistema può essere o solo la fase liquida o solo la fase vapore

In dipendenza dallo studio che si intende fare.

I sistemi possono essere: Classificazioni dei sistemi

ISOLATI → non vengono effettuati scambi (né energia né materia) con l'ambiente

CHIUSI → scambiano con l'ambiente soltanto energia calore, lavoro, entrambi
Il tubo di pinna è un sistema in grado di scambiare solo calore e che non è in grado di espandersi

APERTI → scambiano energia e materia con l'ambiente

I sistemi possono dividersi inoltre in:

OMOGENEI → sistema che in tutti i suoi punti presenta le stesse caratteristiche chimiche e fisiche (fase liquida o fase gassosa nel caso precedente)

Sono definiti:

Sistemi non gassosi

- a) dalla composizione
- b) dalle variabili fisiche p, V, T , n relativi alle fra loro dalla seguente scrittura

var. di pend. $f(p, V, T) = 0$

Sistemi gassosi

Se il sistema è gassoso le variabili fisiche che determinano uno stato sono p, V, T e n mol secondo la scrittura:

var. di p. $f(p, V, T, n) = 0$

Aggiungendo il no di mol la legge dell'equilibrio della composizione del sistema

Per un gas perfetto la legge esplicita è:

legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT \rightarrow$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P \frac{V}{n} = RT$$

$$P V_m = RT$$

$$P = \frac{RT}{V_m}$$

Qs. legge vale solo x i gas perfetti o per i gas che si comportano come tali; se il gas non è perfetto qs eq. è modificata (eq di Van der Waals)

EQUAZIONI di STATO:

definiscono lo stato di un sistema e lo possiamo fare un sistema se esso è omogeneo

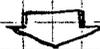
EQUAZIONI di STATO definiscono lo stato di

un sistema e lo possiamo fare se esso è omogeneo: se il sistema è complesso e

perde caratteri di omogeneità intervenendo altre variabili

ETEROGENEITÀ

→ somma di sistemi omogenei in eq. fra loro (tubo nel caso precedente)



concetto di fase: porzione omogenea di un sistema eterogeneo
(fase gassosa nel tubo precedente: porzione omogenea di un sistema eterogeneo che comprende anche la fase liquida)
la fase è una parte del sistema in cui le proprietà chimiche e fisiche sono uguali

Esempi • NaCl + BaSO₄: sono cristalli entrambi solidi ma le fasi sono diverse

• H₂O + zucchero: fase omogenea formata da 2 componenti (miscibili). La fase è unica poiché la conc. di zucchero è uguale ovunque nella soluzione e così anche le caratteristiche chimiche e fisiche

• H₂O + benzina: sistema eterogeneo a 2 fasi che sono separate da una superficie di separazione. Le 2 fasi costituiscono un sistema se sono in eq. fra loro

• 5 Sale : se prendo 5 sale e li pongo sulla mano non ho un sistema xone le fasi non sono sufficienti in le a contatto fra loro. Ho un mescolamento meccanico di fasi omogenee. Lo stato solido presenta il problema che le fasi solide non entrano in contatto fra loro e non si ha la formazione di un eq. fra fasi : non si ha un sistema. Se si mettono in provetta 3 sostanze solide.

Per creare un eq. fra le fasi solide bisogna aumentare la temperatura, far fondere e far ricompensare i componenti. (es: granito, sistema di fasi solide in eq)

• H₂O + olio : liquidi non miscibili, ci saranno 2 fasi liquide, una acquosa e l'altra oleosa, lo stato è sempre liquido.

• etere + H₂O : sistema in eq. omogeneo formato da 2 fasi. Se aggiungo I₂ si ripartisce nelle due fasi secondo la solubilità di I₂ in esse.

Costante di ripartizione $K_{rip} = \frac{[I_2]_{etere}}{[I_2]_{H_2O}}$
 Ho un sistema a 3 componenti.

Stati di aggregazione: si differenziano a livello dell'organizzazione delle molecole. Sono:

- Stato di aggregazione solido → ha forma e volume propri
- " " " liquido → ha volume ma non forma propri
- " " " gassoso → non ha volume né forma propri

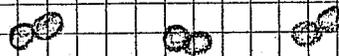
Nei solidi le molecole sono aggragate



Nei liquidi meno

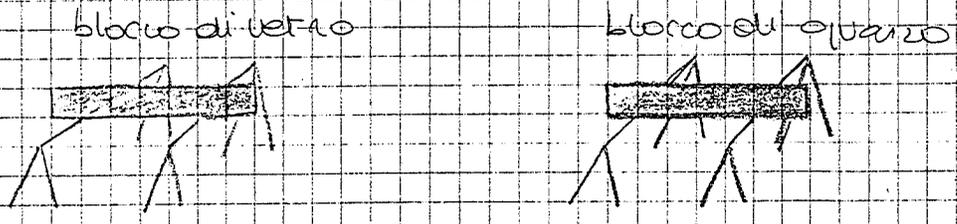


Nei gas le forze di attrazione intermolecolari sono debolissime



tipici dei sistemi mobili sono } solido
 } liquido
 } gas sono tipici dei sistemi aggregati.

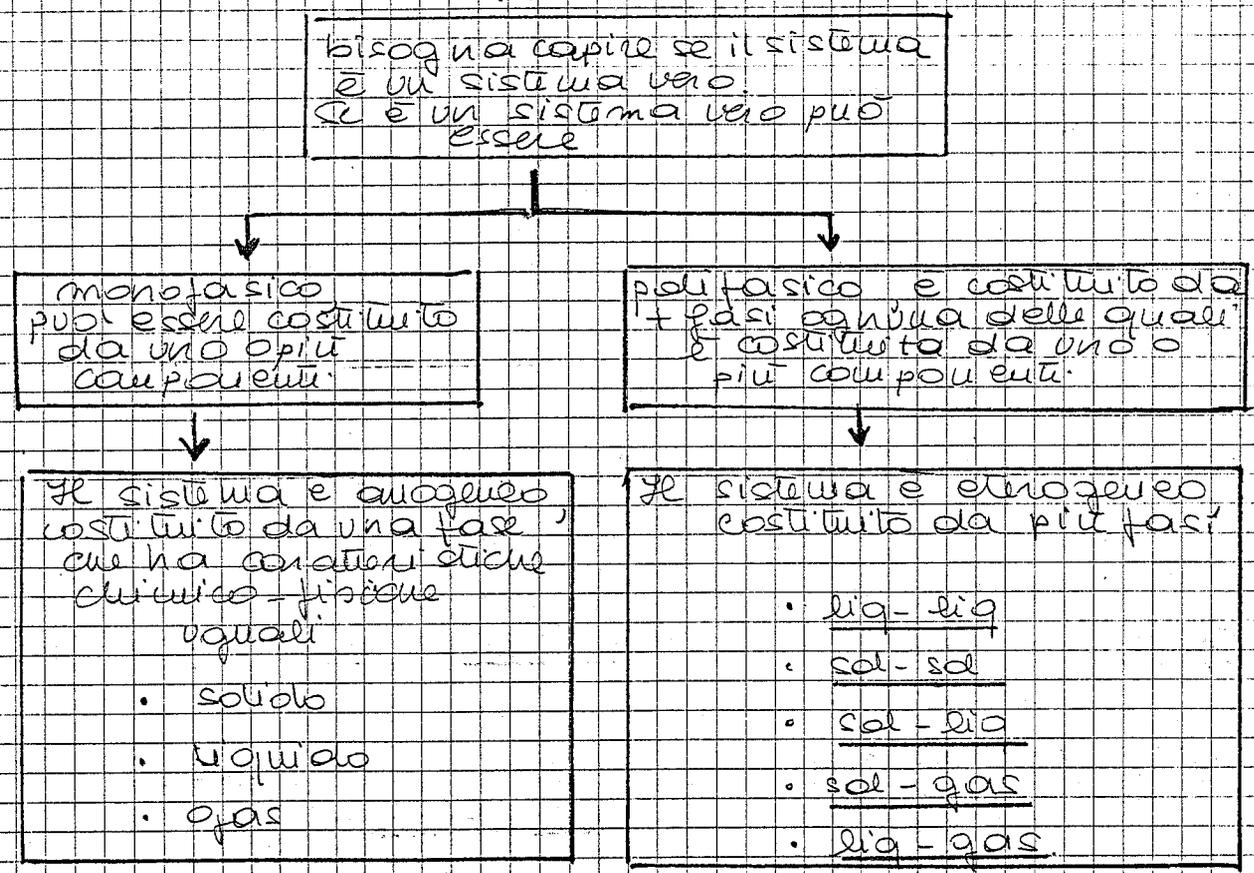
Differiscono fra di loro non per le loro caratteristiche macroscopiche ad es, il vetro è un liquido a viscosità elevatissima. Infatti, se messo su due cavalletti:



il vetro dopo anni si piegherà dato il flusso della materia

il quarzo non si piegherà mai

relazione fasi - st. di aggregazione:

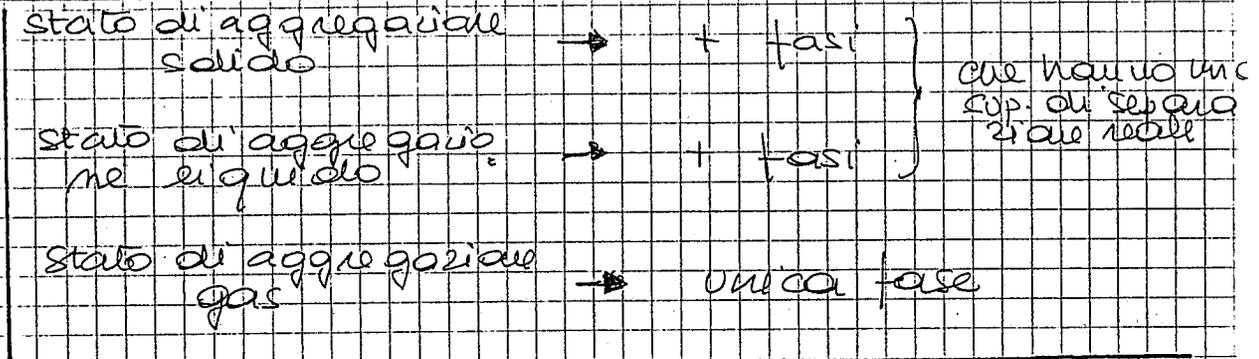


Lo stato di aggregazione solido è difficilmente un sistema data la difficoltà delle fasi di entrare in contatto fra loro. Due o più solidi a contatto rappresentano un sistema se in seguito a fusione le fasi sono entrate a contatto dando luogo a un equilibrio e poi ristabilizzate. Si hanno invece facilmente:

- eq. liq - sol
- eq. liq - liq

I sistemi gassosi non hanno che una fase x che i gas sono sempre e comunque miscelabili fra loro. Il gas è un sistema in eq con la fase liquido o con quella gassosa.
 d'unico stato che esista con la fase e, dunque, lo stato gassoso

Schema sintetico



Le grandezze si differenziano in

1) **INTENSIVE** → sono grandezze che non dipendono dalla massa ed estensione del sistema

Es: temperatura, indice di rifrazione, densità, pressione

2) **ESTENSIVE** → Dipendono dalla massa, dalla estensione del sistema considerato. Sono le forze alle quali (unità di massa usata dai chimici)

Es: massa, peso, grandezze legate all'energia, volume

Si definiscono:

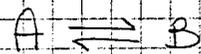
Stato: situazione in eq. di un sistema che dipende dalle condizioni esterne di P, V, T

Stato termodinamico: insieme degli stati dinamici a livello molecolare che il sistema attraversa sia quando subisce trasformazioni sia quando è in eq.

Stato di equilibrio: stato che un sistema mantiene se non cambiano le proprietà e le condizioni esterne al sistema.

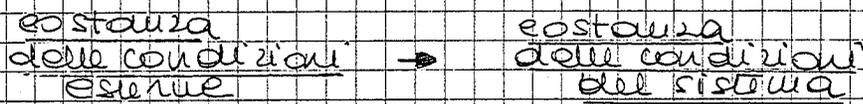
(Anche in eq. si può passare attraverso una serie di stati dinamici)

Es: Considero il tubo di prima a temperatura costante. A tale temperatura la pressione di vapore è costante, lo stesso no di molecole che evaporano ritornano in fase liquida e viceversa: il no totale delle molecole dei due stati non cambia. Qs è una situazione di eq. dinamica.
 In generale, considero un tipo di eq. dinamica:



definito dalla k_{eq} che permette di trovare la qta di A e di B. A $T = \text{cost}$ le $[A]$ e $[B]$ sono costanti: ciò significa che la velocità di trasformazione di A in B e viceversa è la stessa. La trasformazione avviene a livello dei moti Browniani, le variazioni di $[A]$ e $[B]$ rimangono costanti.

Lo stato di eq. è dunque frutto della costanza delle condizioni esterne (P, T, V) che definiscono il sistema.

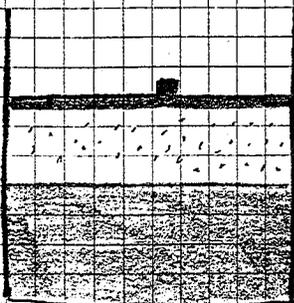


trasformazione: implica che un sistema passi da uno stato iniziale a uno stato finale legato ad altre condizioni esterne. Le trasformazioni possono essere:

- Reversibili
- Irreversibili

16

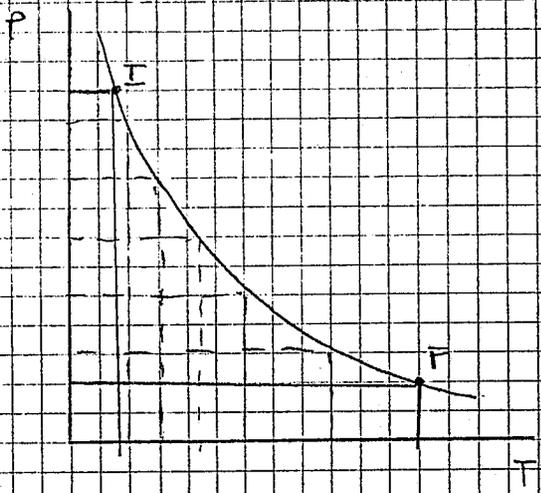
Le tr. rev. sono quelle in cui ogni stato intermedio è ancora uno stato di eq.



Considero un recipiente in cui il liq è in eq col gas a $T = \text{cost}$ dotato di pistone in grado di alzarsi e abbassarsi.

Se si abbassa il pistone una certa qta di gas diventa liquido. Potrei così definire qs tipo di trasformazione reversibile edo \times $\Delta p \rightarrow 0$ (variazioni di pressione infinitesime)

Difatto, in termodinamica la maggia parte delle reazioni è irreversibile, gli stati intermedi non sono stati di eq.



gli stati finali (F) e iniziale (I) sono gli estremi di una trasformazione i suoi stati intermedi definiti sono una trasformazione come reversibile o irreversibile

rev → gli stati intermedi sono infiniti e sono stati di eq.

irrev → gli stati non sono stati di eq. Non riusciamo a definire gli stati intermedi xene ne sono di eq.

In tal caso, la trasformazione sarebbe rev se avvenisse molto lentamente in modo che in ogni istante P = cost in ogni punto. gli stati intermedi non sono in realtà in eq. xene, muovendo il pistone, la P non è identica in ogni punto e il gas ha delle turbolenze

(le trasformazioni di stato sono trasformazioni rev.)

Grazie termodinamica che:

LAVORO

In meccanica il lavoro è la forza parallela allo spostamento x lo spostamento:

$$L = \vec{F} \times s$$

Esisto un lavoro infinitesimo!

$$dW = \vec{F}_{ex} \cdot d\vec{l}$$

forza esterna applicata

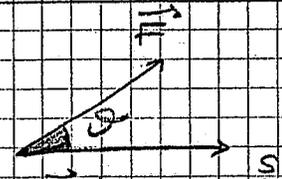
variazioni infinitesime dello spostamento

\vec{F}_{ex} : forza esternamente applicata, rettoide

$d\vec{l}$: variazioni infinitesime dello spostamento

Qs nel caso la direzioe dello spostamento sia quella della forza. Se la direzioe dello spostamento non è la stessa della forza si avrà eu

$$dW = F_{ex} \cos \theta \cdot dl$$



Se \vec{F} ha la stessa dir. e lo stesso verso di \vec{s}

$$\theta = 0$$

$$\cos \theta = 1$$

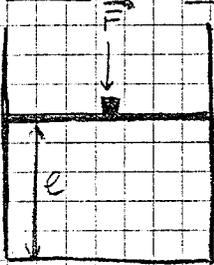
Integrando:

$$\int_c dW = \int_c \vec{F}_{ex} \cos \theta dl$$

$$W_c = \int_c \vec{F}_{ex} \cos \theta dl$$

- In termodinamica: il lavoro corrisponde a un aumento o diminuzione di volume del sistema, a variazioni di volume del sistema macroscopico

Considero un cilindro munito di pistone



se A = superficie del cilindro

$A \cdot e$ = volume totale del cilindro

$A \cdot dl$ = volume che corrisponde allo spostamento del pistone (dV)

$$dW = \vec{F}_{ex} (-de)$$

$$dW = \frac{\vec{F}_{ex}}{A} A (-de)$$

$$\frac{\vec{F}_{ex}}{A} = \vec{P}_{ex}$$

$$A(-de) = dV$$

$$\boxed{dW = -\vec{P}_{ex} dV} \quad \text{lavoro in t.d.}$$

Nel caso di una vescicola o di un palloncino con a sgonfiare solo l'azione di una forza esterna applicata su un tratto di superficie infinitesimale (dS) la vescicola si restringe o il palloncino si sgonfia



$$dW = \frac{\vec{F}_{ex}}{A} \int dS (-de)$$

$$\frac{\vec{F}_{ex}}{A} = \vec{P}_{ex}$$

$$\int dS (-de) = -dV$$

$$dW = -\vec{P}_{ex} dV$$

In generale

$$dW = -\vec{P}_{ex} dV \quad \text{è il lavoro in t.d.}$$

Integro

$$\int_c dW = - \int_{P_0 V_0}^{P_1 V_1} \vec{P}_{ex} dV$$

$$W_c = - \int_{P_0 V_0}^{P_1 V_1} \vec{P}_{ex} dV$$

Integrale che si può risolvere solo se si conosce la relazione fra P e V

15

a) Conveniente sul segno del lavoro: sono tutte \oplus le qta di energia che entrano nel sistema, sono tutte \ominus le qta di energia che escono dal sistema

Lavoro fatto sul sistema è positivo:

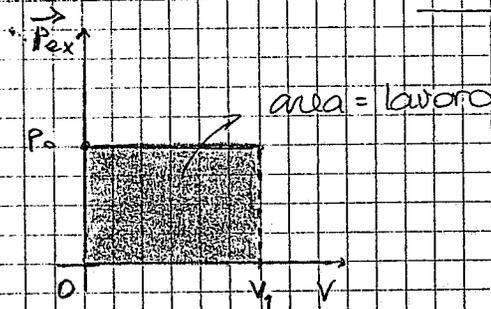
$dw > 0$ poiché dV diminuisce e $-P_{ex}(-dV) = qta$ positiva
($-dw < 0$)

Lavoro fatto dal sistema è negativo:

$dw < 0$ poiché dV aumenta e $-P_{ex}(dV) = qta$ negativa
($-dw > 0$)

Studio dell'integrale precedente

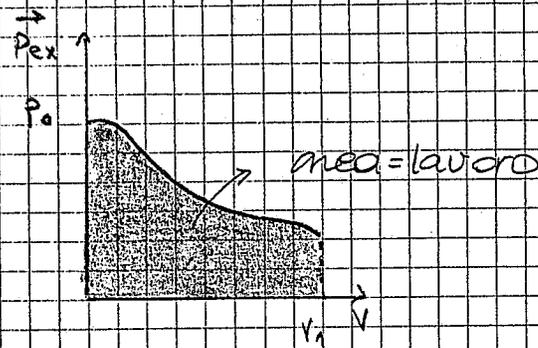
b) Consideriamo $P_{ex} = cost$ $P_0 = P_1$ \rightarrow l'integrale precedente diventa



$$W_c = -P_{ex} \int_{V_0}^{V_1} dV = -P_{ex} (V_1 - V_0)$$

essendo costante posso tirarlo fuori dal segno di integrale

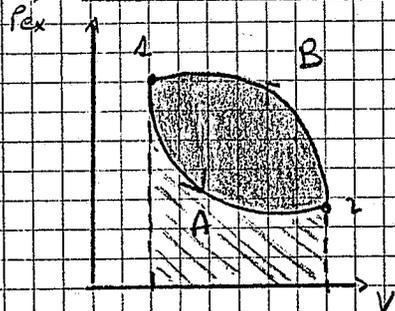
Se supponiamo che $P_{ex} \neq cost$ $P_0 \neq P_1$ \rightarrow l'integrale precedente risulta il semplice caso e rappresento l'area sotto la curva



$$W_c = - \int_c P_{ex} dV$$

Espressione generale consideriamo caso la P_{ex} è non aumentiamo la possibilità di un eq. pro. se sia esterna e pressione interna

In un ciclo del tipo:



il lavoro totale è la somma del lavoro in andata + quello in ritorno. Poiché in andata si ha una espansione il segno del lavoro è \oplus , al ritorno il lavoro ha segno \ominus

$$W_{Tot} = \int_1^2 P_{ex} dV - \int_2^1 P_{ex} dV =$$

$$= - \int_{1(A)}^2 \vec{P}_{ex} dV + \int_1^2 \vec{P}_{ex} dV$$

• In qs. ciclo l'integrale ciclico non è nullo, il lavoro non è nullo

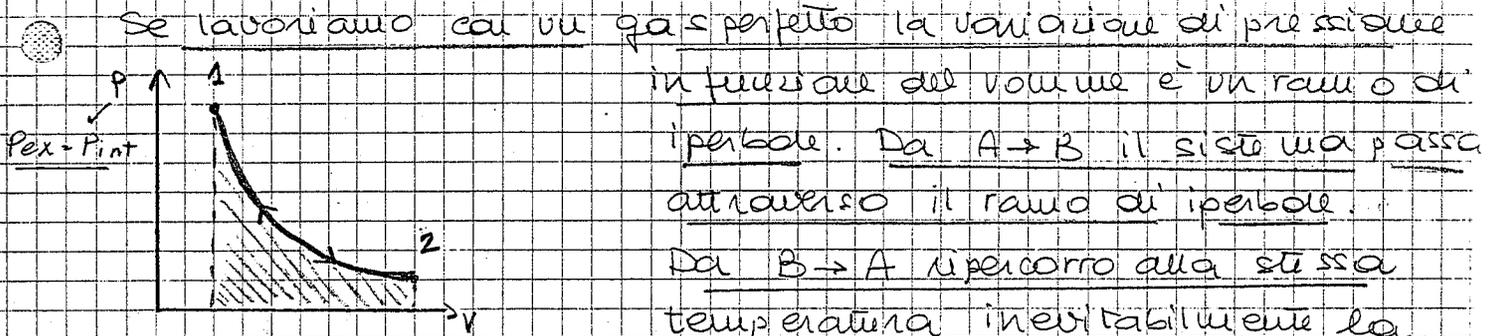
$\oint dW \neq 0$ cioè dW non è differenziale esatto, il lavoro dipende dal percorso.

LA LORO COME DIFFERENZIALE ESATTO

Il lavoro diventa un differenziale esatto quando nell'espressione

$$dW = - \vec{P}_{ex} dV$$

conosciamo la variazione di pressione in funzione del volume



Se lavoriamo con un gas perfetto la variazione di pressione in funzione del volume è un ramo di iperbole. Da A → B il sistema passa attraverso il ramo di iperbole. Da B → A ripercorro alla stessa temperatura inevitabilmente la stessa linea. Il lavoro in andata è uguale al lavoro in ritorno. L'area sottesa in andata è uguale all'area sottesa al ritorno; in qs. caso non c'è ciclo e non un differenziale esatto.

$$\oint dW = 0$$

$$\begin{aligned} \int_1^2 dW &= - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = \\ &= - nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = - nRT \left[\ln V \right]_{V_1}^{V_2} = \\ &= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

16

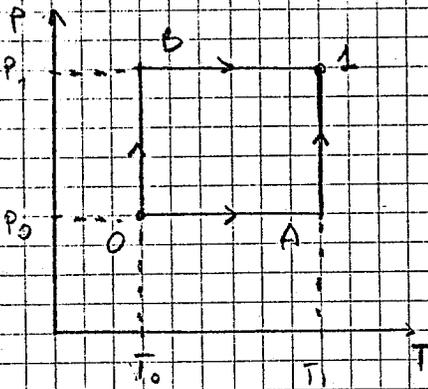
• In qs. caso il lavoro dipende solo dal volume iniziale e finale e non dal percorso fatto, caratteristica del differenziale esatto. Si ha differenziale esatto quando $P_{ex} = P_{int}$. Il sistema sta compiendo una trasformazione reversibile.

le da $A \rightarrow B$ e da $B \rightarrow A$ a determinati valori di P corrisponda sempre gli stessi valori di V e viceversa.

Si indica con $\delta W \rightarrow$ quando il differenziale non è esatto e, tipicamente il lavoro non è un differenziale esatto (quello precedente è solo un caso)

LAVORO COME DIFFERENZIALE NON ESATTO

Si dimostra infatti che:



$$V = \frac{RT}{P} \quad V(T, P)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{dove } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

$$dV = -\frac{RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT$$

moltiplico per $(-P)$ $-PdV = \frac{RT}{P} dP - R dT = \delta W$

$$W = \int_{P_0, T_0}^{P_1, T_1} \left[\frac{RT}{P} dP - R dT \right] = RT \int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} - R \int_{T_0}^{T_1} dT$$

$$W_A = RT_1 \ln \frac{P_1}{P_0} - R(T_1 - T_0)$$

termine che registra la variazione di pressione

termine che registra la variazione di temperatura

$$W_B = RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0} - R(T_1 - T_0)$$

$$W_A \neq W_B$$

Altre forme di lavoro

Il lavoro meccanico non è l'unico tipo di lavoro che un sistema può fare, soprattutto se è un sistema chimico.

Esistono altre forme di lavoro che sono sempre il prodotto di una grandezza intensiva e di una estensiva.

Orunque esista un campo di forze esiste un lavoro associato.

In tutti i casi il lavoro risulta sempre

$$\underline{\delta W} = \underline{\text{grand. intensiva}} \times \underline{\Delta \text{ grand. estensiva}}$$

$$\underline{\delta W} = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

lavoro meccanico

$$\underline{\delta W} = \gamma \, dA$$

lavoro di superficie

↑
tensione
superficiale

(nei sistemi eterogenei in coppia
lavoro x aumentare la superficie
di interfaccia)

$$\underline{\delta W} = E \, dQ$$

lavoro elettrico

$$\underline{\delta W} = H \, dM$$

lavoro magnetico

(M è il momento magnetico)

$$\underline{\delta W} = E_{\text{grav.}} \, d\ell$$

lavoro gravitazionale

In t.d. non posso trascurare qd. forme di lavoro che
sono detti lavori esterni. Infatti si scrive:

$$\delta W = -P \, dV + \delta W_a$$

formula generale

→ lavori esterni, tutte
le forme di lavoro
tranne quello
meccanico

CALORE

Il calore è una forma di energia diversa ed eterogenea
rispetto alle altre forme. Non riusciamo a vederlo né
a misurarlo se non quando si trasferisce (quando
due corpi a temperatura diversa sono a contatto)

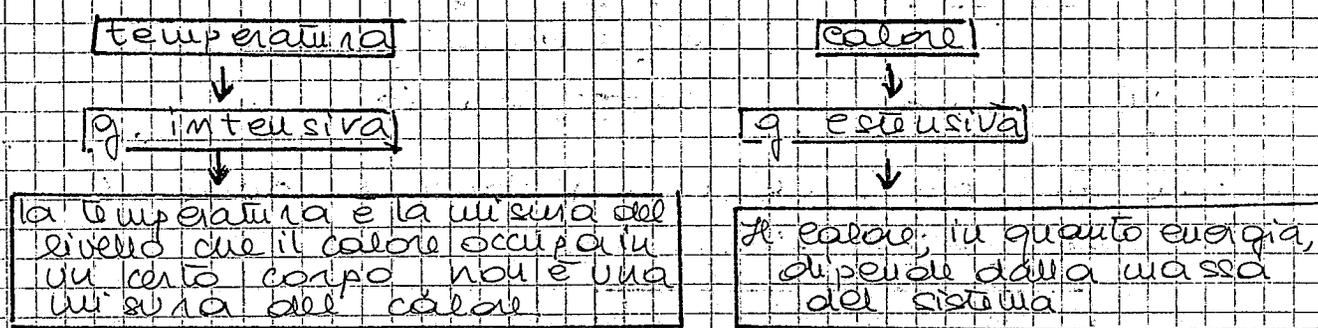
È una grandezza trasversale, cioè che si trasferisce.

È una forma di energia che nasce quando un sistema
non conservativo non riesce più a trattenere energia
nelle forme classiche (E_c e E_p)

Se noi tocchiamo un pezzo di stoffa e uno di ferro alla
stessa temperatura, il ferro ci sembra + freddo x che
conduce meglio calore e + calore viene trasferito dalla
nostra mano al pezzo di ferro. La mano è un flusso netto
di calore.

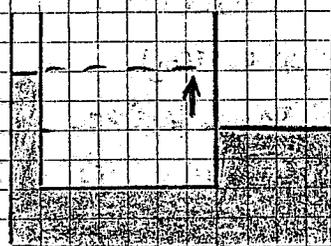
17

- 1) Per CONTATTO: da un corpo a T più alta a uno a T più bassa senza scambi di materia
- 2) Per CONVEZIONE: si ha flusso di materia, metodo qh. dato a un mezzo dei forme di conduzione (stufa in un ambiente chiuso e aria)
- 3) Per IRRAGGIAMENTO: a mezzo delle radiazioni e.m. d'energia. l'energia del fotone si trasforma in energia termica. I corpi non solo a contatto.



⇩

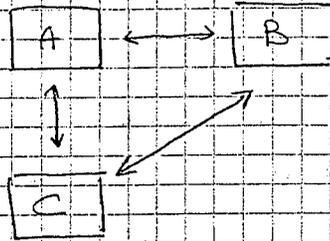
se immergiamo una bacchetta in cui discende (700°C) in un lago (20°C) il calore viene trasportato dalla bacchetta al lago. Nel lago c'è moto + corrente che nella bacchetta per differenza di estensione ma la T del lago risulta comunque essere + bassa.



Qs è il principio del Vas comunicanti: se il vaso + grande e con + acqua è a un livello inferiore rispetto a quello + piccolo l'acqua fluisce dal + piccolo al + grande. Il H_2O sotto in relazione al livello (E_p) dell' H_2O , ha il porta dalle celle sia più.

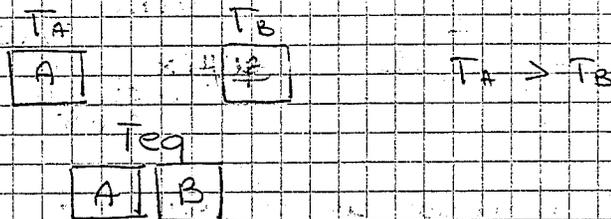
Il calore si sposta dal corpo in cui la T è maggiore a quello in cui è minore, indipendentemente dalla qta di calore contenuta nel corpo.

Dalla distinzione fra calore e temperatura nasce lo
2° principio ⇒ Se il corpo A è in eq. termico
 con B e con C, allora B e C sono in eq. termico fra di
loro



$T_A = T_B$, $T_A = T_C$ allora $T_B = T_C$

Si dice che due corpi sono in eq. termico quando non c'è
 flusso di calore fra di loro e quindi sono alla
 stessa temperatura, la temperatura di equilibrio



Relazione fra calore e temperatura ⇒ il calore è proporzionale
 al salto di temperatura se non cambia lo stato di
 aggregazione delle molecole della sostanza

$Q \propto \Delta T$ -> infatti il trasferimento di Q
 corrisponde a una var. di T

$Q = c \Delta T$ dove,

- ① → coefficiente di proporzionalità che rapp. la
CAPACITÀ TERMICA, qta di calore nec. x far variare
 di 1°C la T dell'intero corpo
 (def) rapp. senza la capacità di un
 corpo di trasferire calore
 senza trasformarlo subito
 in una var. di temperatura
 bassa C → basta poco calore
 x che si verifichi una var. di T
 alta C → è nec. molto calore
 x che si verifichi una var. di T.

- ② → calore sottratto o ceduto al sistema:
 - se il calore entra è > 0
 - se il calore esce è < 0

18

infatti nella relazione $Q = C(T_2 - T_1)$

se $T_2 > T_1$, $T_2 - T_1 > 0 \Rightarrow Q > 0$

se $T_2 < T_1$, $T_2 - T_1 < 0 \rightarrow Q < 0$

In t.d. introduciamo un nuovo dato energia sotto forma di calore che la meccanica non conosce. I sistemi in cui non si considera il calore sono definiti "conservativi", quell'oggetto di studio in t.d. sono "non conservativi" cioè il calore altera il quadro del sistema

EFFETTI del CALORE

CAPACITA' TERMICA
CALORE SPECIFICO

$Q = C \Delta T \rightarrow C = \frac{Q}{\Delta T}$: capacità integrabili in ΔT

$dQ = c dt \rightarrow c = \frac{dQ}{dt}$: Capacità istantanea misurata ad una certa temperatura se ΔT è sufficientemente piccolo si adotta preferibilmente q.s. scelta.

avere il calore non è differenziale esatto

La capacità termica è funzione della temperatura

$C = f(T)$

ed è una grandezza che non possiamo ottenere senza definire le condizioni in cui è stata ricavata. È una conseguenza del riscaldamento:

$\int_1^2 dQ = \int_1^2 C dt \rightarrow Q = C(T_2 - T_1)$ se $C = \text{cost}$ nell'intervallo di T costante
 $Q = \int_1^2 C(T) dt$ se $C \neq \text{cost}$ nell'intervallo di T considerabile

Ci sono due capacità termiche, una a volume e l'altra a pressione costante.

$C_V = \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V$

$C_P = \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P$

$C_P \geq C_V$

$C_P = C_V$

nei sistemi a fasi condensate

$C_P > C_V$

Soprattutto nei gas che si espandono facilmente perché a $p = \text{cost}$ bisogna fornire una q.tà maggiore di calore \times temperature il lavoro che si ottiene al seguito di un aumento di volume. Se la misura di C è fatta a $V = \text{cost}$ non c'è lavoro. Se è fatta a $p = \text{cost}$ parte del calore è speso a contrastare la pressione esterna

$$\int_1^2 dQ_v = \int_1^2 C_v dT \rightarrow Q_v = C_v (T_2 - T_1) = C_v \Delta T \quad \text{se } C_v \text{ è cost tra } T_1 \text{ e } T_2$$

(per poter integrare devo conoscere come C_v varia con la T)

$$Q_v = \int_1^2 C_v dT \quad \text{se } C_v \neq \text{cost tra } T_1 \text{ e } T_2$$

$$\int_1^2 dQ_p = \int_1^2 C_p dT \rightarrow Q_p = C_p (T_2 - T_1) = C_p \Delta T \quad \text{se } C_p \text{ è cost tra } T_1 \text{ e } T_2$$

(per poter integrare devo conoscere come C_p varia con la T)

$$Q_p = \int_1^2 C_p dT \quad \text{se } C_p \text{ non è cost tra } T_1 \text{ e } T_2$$

L'unità di misura della capacità termica è

$$C = J K^{-1} \rightarrow \frac{J}{K} \quad \text{scrittura che si usa quando si vuole isolare il no}$$

$$\frac{J}{K} = 4 \quad \text{cioè} \quad C = 4 J K^{-1}$$

La capacità termica è una grandezza estensiva perché

di dipende dalla massa. Capacità termica: di dipende dalla massa

calore specifico: ma di, di ogni massa
massa fissa \rightarrow calore specifico = $\frac{Q}{m \Delta T}$

$C =$ massa costante

$$e = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$

$$Q = e m \Delta T$$

$$Q_v = e_v m \Delta T$$

$$Q_p = C_p m \Delta T$$

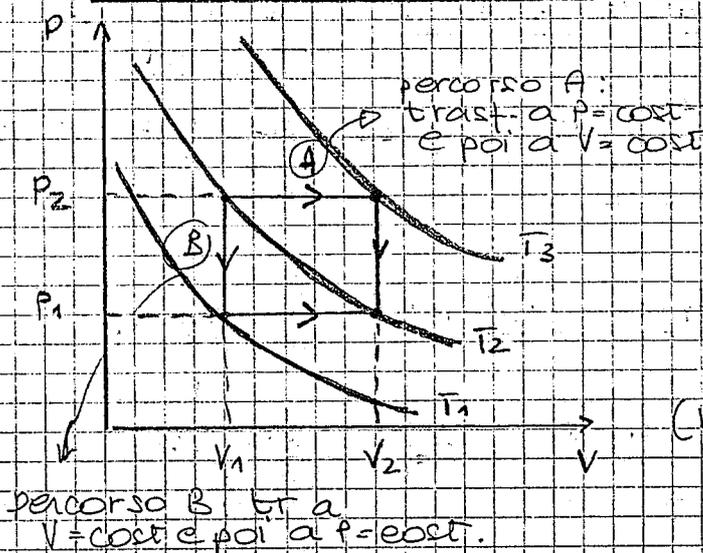
$$C = m \cdot e \quad e = \frac{C}{m}$$

massa chimica \rightarrow capacità termica molare $\frac{C}{m}$

Il calore specifico è uno strumento di confronto fra qta di calore e effetto: è la qta di calore nec. x far variare la temperatura di 1°C dell'unità di massa.

La capacità termica (C_p e C_v) si usa con le sostanze pure, con le miscele si usano i calori specifici che sono apparentemente meno delle costanti.

Si dimostra che il calore non è differenziale esatto



Considero 3 trasformazioni di gas perfetti, 3 isoterme a 3 T diverse dove

$$T_1 < T_2 < T_3$$

$$(1) \begin{cases} \text{a } T_1 \rightarrow P_1 V_1 = n R T_1 \\ \text{a } T_2 \rightarrow P_2 V_1 = P_1 V_2 = n R T_2 \\ \text{a } T_3 \rightarrow P_2 V_2 = n R T_3 \end{cases}$$

secondo la legge di Boyle

$$T_2 - T_1 = \frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{P_1}{nR} (V_2 - V_1)$$

$$T_3 - T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_2 V_1}{nR} = \frac{P_2}{nR} (V_2 - V_1)$$

Calore scambiato lungo (A)

$$Q_A = C_p (T_2 - T_1) - C_v (T_2 - T_1) = (C_p - C_v) (T_2 - T_1)$$

Calore scambiato lungo (B)

$$Q_B = C_p (T_3 - T_2) - C_v (T_3 - T_2) = (C_p - C_v) (T_3 - T_2)$$

Dalla (1) sappiamo che $(T_2 - T_1) \neq (T_3 - T_2)$

Quindi $Q_A \neq Q_B$ il calore scambiato da A a B dipende dal percorso e quindi il calore non è differenziale esatto. Il simbolo \neq indica che Q non è differenziale esatto.

1° principio della t.d.

- Principio di conservazione dell'energia: la parte di calore assorbita da un sistema che lui viene completamente trasformata in lavoro o ad aumentare l'energia interna del sistema stesso, in modo tale che l'energia totale resti costante durante il processo.
- Esprime l'impossibilità del moto perpetuo di 1a specie: non si può compiere lavoro senza spendere calore e senza somministrazione di energia dall'esterno.

Poiché il calore e il lavoro non sono differenziali esatti, si può scrivere che:

$$\oint \delta Q \neq 0$$

$$\oint \delta W \neq 0$$

Se cede del calore a un sistema esso diventa in grado di compiere lavoro: a una certa qta di calore corrispon-
de una certa qta di lavoro.

$$\delta Q = -\delta W$$

legge di MAYER: principio di equivalenza fra calore e lavoro
misurato evidenza di Benjamin Thompson.

Un tempo era nec. l'introduzione di un coeff. d'equivalenza dovuto al fatto che le unità di misura di calore e lavoro erano diverse. Oggi Q e W si esprimono entrambi in J.

$$\oint \delta Q = -\oint \delta W$$

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0$$

$$\oint (\delta Q + \delta W) = 0$$

cioè la somma $(\delta Q + \delta W)$ è un differenziale esatto.
Esiste una funzione di cui q.s. somma è diff. esatto.

20

Qs. funzione e l'ENERGIA INTERNA

ENERGIA INTERNA

espressione differenziale

$$dU = \delta Q + \delta W$$

espressione differenziale del 1° principio della T.d.

L'energia interna è una funzione di stato (e il suo differenziale è esatto (una volta integrata U sarà la differenza fra stato finale e iniziale))

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)$$

espressione non differenziale in seguito a integrazione

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W$$

forma non differenziale del 1° princ

Se U è una funzione di stato posso farla variare in funzione delle variabili di stato:

energia interna in funzione delle variabili di stato

$$U = f(P, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

$$U = f(P, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

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

Si considerano quantità in cui così non si deve considerare la variabile in quanto U è grandezza estensiva.

Ciascuna funzione di stato ha delle preferenze nella scrittura per un'equazione esplicitativa delle derivate parziali

$$\delta W = -PdV + \delta W_a$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$\delta Q = C_p dT \quad ; \quad \delta Q = c_v dT$$

P = cost V = cost

$$U = f(T, V)$$

Scelgo, nel caso dell'energia interna $U = f(T, V)$ e dunque

$$dU = C_v dT - PdV \quad (\neq \delta W_a)$$

e due variabili sono T e V

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

Da cui:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

$$-P = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$$

cioè, derivando una funzione rispetto a una variabile di stato e mantenendo costante l'altra si trova una 3a variabile

Risultava: $du = C_V dT - P dV$

• A $V = \text{cost}$ →

$$du = C_V dT$$

$$\int_1^2 du = \int_1^2 C_V dT = \int_1^2 dQ_V \quad U_2 - U_1 = Q_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U = Q_V$$

A volume costante il calore diventa una funzione di stato ed è rappresentato dall'energia interna.

Tutto il calore fornito a $V = \text{cost}$ va a un aumento di energia interna del sistema

• A $T = \text{cost}$ → $du = -P dV$

• A $P = \text{cost}$ →

$$\int_1^2 du = \int_1^2 dQ - \int_1^2 P dV$$

Si definisce una nuova funzione di stato:

ENTALPIA

$$\int_1^2 du = \int_1^2 dQ - P \int_1^2 dV$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_p - P V_2 + P V_1$$

Se $P = \text{cost}$ $P_1 = P_2 = P$, quindi,

$$U_2 - U_1 = Q_p - P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = Q_p$$

$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_p$$

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

nuova espressione del 1° principio dove

si definisce

$$H = U + PV$$

ENTALPIA

21

con du dando

$$Q_v = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta H$$

il calore a $p = \text{cost}$ o a $v = \text{cost}$ è rappresentato dalla variazione di una funzione di stato

Adesso, introducendo l'entalpia:

$$H = U + PV$$

Un'qualora funzione di stato può essere espressa da una coppia di variabili di stato

$$H(P, V)$$

entalpia in funzione delle variabili di stato

$$H(P, T)$$

$$H(T, V)$$

Anche in questo caso esiste una espressione migliore dell'entalpia in funzione di due variabili preferite

Differenziando l'espressione precedente:

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP = C_p dT + VdP$$

$$H = f(T, P)$$

prezzo C_p perché lavoro con la pressione

Considero

$$H = f(T, P) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Uguagliando i coefficienti:

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$



derivando una funzione per una variabile tenendo costante l'altra si trova la 3ª variabile.

• A $p = \text{cost}$ $\rightarrow dH = C_p dT$

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

• A $T = \text{cost}$ $\rightarrow dH = VdP$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$du = da - p dv$$

Il 1° principio applicato a sistemi gassosi e non gassosi

Le trasformazioni che non riguardano la presenza di un gas non danno variazioni di volume tali da differenziare le 2 funzioni di stato U e H

$$\int_1^2 du = \int_1^2 da - \int_1^2 p dv \quad \underline{a-v = cost} \quad \Delta U = Q_v - \int_1^2 p dv$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$\int_1^2 dH = \int_1^2 da = \int_1^2 v dp \quad \underline{a-p = cost} \quad \Delta H = Q_p - \int_1^2 v dp$$

$$\Delta H = Q_p$$

concetto fondamentale:

La grandezza calore non è un differenziale esatto, ma se viene scambiato a $v = cost$ è rappresentato da ΔU (variazione di energia interna, funzione di stato), se viene scambiato a $p = cost$ è rappresentato da ΔH (variazione di entalpia, funzione di stato)

-> Nei sistemi solidi e liquidi (sistemi condensati) la variazione di volume e pressione è modesta

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Nei sistemi condensati la variazione di pressione e di volume è modesta perciò $\Delta H \approx \Delta U$

quindi $\Delta H \approx \Delta U$

-> Se la reazione avviene con sistemi gassosi (o comprendenti un prodotto gassoso, o reagente gassoso)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \leftarrow \text{di q.s. termine bisogna tenere conto}$$

Se si tratta di gas perfetti possiamo applicare la legge:

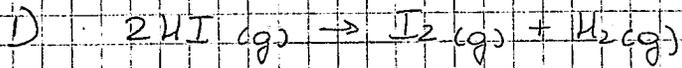
$$PV = nRT$$

e dire che $\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT \Delta n$

quindi $\Delta H = \Delta U + RT \Delta n \rightarrow$ Nei sistemi gassosi $\Delta H \approx \Delta U$ solo se non c'è Δn passando da reagenti a prodotti

In conclusione, nei sistemi gassosi $\Delta H \approx \Delta U$ solo se non c'è una variazione nel no di moli passando da reagenti a prodotti

Esempi



per q.s. tipo di reazione
 $\Delta n = \Delta U$ nel limite delle
 idealità delle fasi
 gassose considerate



$\Delta n = 1$
 $\Delta H = \Delta U + RT$
 $RT = 8,314 \times 298 = 2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $2 \times 298 = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$

Significato della capacità termica \Rightarrow è il modo con
il quale il calore si distribuisce all'interno del corpo e delle
sostanze

Sostanze ad alta
 capacità termica



hanno bisogno di una grande
 q.tà di calore x aumentare la
 temperatura

H₂O: ha elevata capacità
 termica

Sostanze a bassa
 capacità termica



hanno bisogno di una piccola
 q.tà di calore x aumentare
 la temperatura

Al: ha bassa capacità
 termica

Dipende dalla temperatura:

$C_V = f(T)$

$C_P = f(T)$

Dipendenza di C_P dalla
 temperatura: sviluppo in
 serie

$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots$

Variazione della C_P in funzione di T :
 espressione che raggruppa uno sviluppo in

- serie; a mano a mano che aumenta
 la temperatura i coeff. diventano
 + piccoli x compensare tale aumento
 (alla fine non sono + determinabili)
- i coeff.ienti normalmente non sono
a, b, c; essi si determinano misurando
 C_P in un intervallo di temperatura