

Termodinamica

A cura di *Eugenio Amitrano*

INDICE

1.	Definizioni	2
2.	Costanti e conversioni utili	4
3.	Equazione dei gas	5
4.	Calore, lavoro ed energia	5
5.	Trasformazioni termodinamiche	6
6.	Entalpia	9
7.	Entropia	11
8.	Energia libera	13
9.	Spontaneità delle reazioni	14
10.	Riferimenti e fonti	14

1. DEFINIZIONI

Sistema termodinamico:

Qualsiasi porzione dell'universo può essere considerato un sistema termodinamico. Questa porzione di spazio ha un confine, una superficie di controllo che lo separa dal resto dell'universo (ambiente). Questo confine può essere costituito da qualcosa di reale (per esempio un contenitore) oppure può essere puramente immaginario. In funzione della natura del confine e pertanto dalle relazioni che il sistema ha con l'ambiente, possiamo classificare un sistema termodinamico in 3 grandi categorie:

Sistema aperto: se il sistema consente uno scambio sia di materia che di energia con l'ambiente; Ad esempio, una pentola di acqua calda senza il coperchio oltre a dissipare calore nell'ambiente, perde anche particelle di acqua attraverso il vapore acqueo.

Sistema chiuso: se il sistema consente uno scambio di energia con l'ambiente ma non di materia; Ad esempio, se mettiamo il coperchio alla pentola del precedente esempio, evitiamo la fuoriuscita del vapore acqueo, per cui con l'ambiente scambia solo energia (in questo caso il calore)

Sistema isolato: se il sistema NON consente scambi di energia e materia con l'ambiente. Ad esempio un thermos di acqua calda, idealmente è un sistema isolato, poiché oltre ad evitare la fuoriuscita di vapore acqueo, evita anche la dispersione del calore mantenendo così l'acqua sempre calda.

Stato termodinamico:

Un sistema termodinamico è valutato in funzione del valore di tre parametri macroscopici fondamentali, che sono temperatura, pressione e volume. Lo **stato termodinamico** è rappresentato dall'insieme dei valori assunti da questi parametri che quindi caratterizzano il sistema.

Poiché temperatura, pressione e volume di un sistema sono legati in maniera univoca, basta considerare solo 2 di questi parametri per ottenere il terzo. Ad esempio per ogni pressione e volume corrisponde una ed una sola temperatura. Generalmente, per indicare uno stato termodinamico, si preferisce fare riferimento proprio a pressione e volume, riportando così un generico stato termodinamico in un diagramma, detto propriamente diagramma P-V (P e V indicano pressione e volume).

Trasformazione termodinamica:

È un qualsiasi processo tramite il quale un sistema termodinamico passa da uno stato termodinamico (detto iniziale) ad un altro (detto finale).

Trasformazione irreversibile:

È una qualsiasi trasformazione spontanea, cioè che lo stato termodinamico di partenza, stato iniziale, si trova in una condizione di NON equilibrio. Questo vuol dire che la trasformazione avviene per raggiungere la condizione di equilibrio, per esempio per una trasformazione che vede la liberazione di un gas sotto pressione nell'atmosfera, l'equilibrio viene raggiunto nel momento in cui la pressione interna del gas eguaglia la pressione atmosferica.

Trasformazione reversibile:

La trasformazione reversibile, possibile solo idealmente, è quel tipo di trasformazione in cui ogni stato intermedio si trova sempre in equilibrio. Per esempio quando una pressione esterna esercitata su un gas diminuisce così lentamente che la pressione interna del gas è sempre pari alla pressione esterna.

Funzione di stato:

È una grandezza fisica o proprietà di un sistema che dipende solamente dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare cammino seguito per arrivarvi. Per esempio l'energia potenziale di un oggetto, assodato che l'oggetto conserva sempre la stessa massa e che l'accelerazione di gravità è costante, dipende esclusivamente dall'altezza in cui si trova rispetto al suolo, indipendentemente dal percorso fatto per raggiungere quell'altezza. Un uomo sul tetto di un grattacielo, indipendentemente se ha raggiunto il tetto attraverso le scale, o arrampicandosi come spiderman, avrà acquisito la stessa energia potenziale.

2. Costanti e conversioni utili

Costante fondamentale dei gas: $R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 0,0821 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}$

Numero di Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

Calore specifico molare per i gas monoatomici: $C_p = \frac{5}{2} R$ $C_v = \frac{3}{2} R$

Calore specifico molare per i gas biatomici: $C_p = \frac{7}{2} R$ $C_v = \frac{5}{2} R$

$C_p - C_v = R$ $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ (indice adiabatico)

$1L = 1dm^3 = 10^{-3}m^3$ $1cal = 4,186J$ $1J = 1N \cdot m = 1Pa \cdot m^3$

$1atm = 1,01325 \cdot 10^5 Pa$ $1atm = 760Torr = 760mmHg$ $1bar = 750Torr$

3. Equazione dei gas

Gas perfetti: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

p è la pressione del gas

V è il volume occupato dal gas

n è il numero di moli del gas

R è la costante universale dei gas

T è la temperatura assoluta del gas

Gas reali (Equazione di van der Waals):

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

a e b sono le costanti di van der Waals

4. Calore, lavoro ed energia interna

Per la 1° legge della termodinamica, in ogni sistema è contenuta una certa quantità di energia, in varie forme, che viene definita energia interna del sistema (U). La variazione di energia interna dipende dal calore (Q) e dal lavoro (W) scambiati con l'ambiente.

In una trasformazione termodinamica ($A \rightarrow B$)

Variazione di energia interna: $\Delta U = Q + W$

$Q > 0 \Rightarrow$ Calore assorbito dal sistema

$Q < 0 \Rightarrow$ Calore ceduto dal sistema

$W > 0 \Rightarrow$ Lavoro svolto sul sistema

$W < 0 \Rightarrow$ Lavoro svolto dal sistema

Variazione infinitesima di energia interna: $dU = dq + dw$

Lavoro compiuto sul sistema in una trasformazione infinitesima:

$$dw = -p \cdot dV$$

Lavoro compiuto sul sistema in una trasformazione termodinamica:

$$W = \int_{W_A}^{W_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} -p \cdot dV$$

Calore assorbito dal sistema: $Q = m \cdot C \cdot \Delta T$

C è il calore specifico ed m è la massa del sistema.

Se invece, la quantità di sostanza è espressa in moli, utilizzeremo il calore specifico molare (C_{mol}), per

cui la formula diventa $Q = n \cdot C_{mol} \cdot \Delta T$

5. Trasformazioni termodinamiche

TRASFORMAZIONE ISOTERMA

$$(T_A = T_B)$$

$$p \cdot V = k$$

$$dU = 0 \quad \Delta U = 0$$

Trasformazione Reversibile

$$dw = -p \cdot dV \quad W = \int_{W_A}^{W_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} -p \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_B}{V_A} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$W = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$\Delta U = 0 \quad Q + W = 0 \quad Q = -W$$

$$Q = n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q = n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_A}{P_B}$$

Trasformazione Irreversibile

$$dw = -p_{ext} \cdot dV \quad W = \int_{W_A}^{W_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} -p_{ext} dV = -p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$W = -p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$W = -p_{ext} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{P_B} - \frac{1}{P_A} \right)$$

$$Q = p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$Q = p_{ext} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{P_B} - \frac{1}{P_A} \right)$$

TRASFORMAZIONE ISOBARA

$$(p_A = p_B)$$

$$\boxed{\frac{T}{V} = k}$$

$$dw = -p \cdot dV \quad W = \int_{w_A}^{w_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} dV = -p \int_{V_A}^{V_B} dV = -p \cdot \Delta V = -p \frac{n \cdot R}{p} \Delta T = -n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$\boxed{W = -p \cdot \Delta V}$$

$$\boxed{W = -n \cdot R \cdot \Delta T}$$

$$\boxed{Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T}$$

C_p è il calore specifico molare a pressione costante.

$$\Delta U = Q + W = n \cdot C_p \cdot \Delta T - p \cdot \Delta V = n \cdot C_p \cdot \Delta T - n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$\boxed{\Delta U = n \cdot C_p \cdot \Delta T - p \cdot \Delta V}$$

$$\boxed{\Delta U = n \cdot C_p \cdot \Delta T - n \cdot R \cdot \Delta T}$$

TRASFORMAZIONE ISOCORA

$$(V_A = V_B)$$

$$\boxed{\frac{T}{P} = k}$$

$$dw = -p \cdot dV = 0$$

$$W = \int_{w_A}^{w_B} dw = 0 \quad \boxed{W = 0}$$

$$\boxed{Q = n \cdot C_v \cdot \Delta T}$$

$$\boxed{Q = \frac{C_v \cdot V \cdot \Delta P}{R}}$$

C_v è il calore specifico molare a pressione costante.

$$\Delta U = Q + W = Q$$

$$\boxed{\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T}$$

$$\boxed{\Delta U = \frac{C_v \cdot V \cdot \Delta P}{R}}$$

TRASFORMAZIONE ADIABATICA

$$(dq = 0)$$

$$Q = 0$$

Trasformazione Irreversibile $dT = 0$

$$dw = -p_{ext} \cdot dV \quad W = \int_{W_A}^{W_B} dw = -p_{ext} \int_{V_A}^{V_B} dV = -p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$W = -p_{ext} \cdot \Delta V \quad W = -p_{ext} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_A} \right)$$

$$\Delta U = Q + W = W$$

$$\Delta U = -p_{ext} \cdot \Delta V \quad \Delta U = -p_{ext} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_A} \right)$$

Trasformazione Reversibile

$$dU = n \cdot C_v \cdot dT \quad dU = dq + dw \quad dU = dw \quad n \cdot C_v \cdot dT = -pdV \quad C_v \cdot \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = k \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} p \cdot V^\gamma = k \\ T \cdot V^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = k \\ T \cdot p^{\frac{1}{\gamma}} = k \end{cases}$$

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$W = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

ALTRE
FORMULE

6. Entalpia

L'entalpia (dal greco *enthàlpein*, *en* = dentro, *thàlpein* = scaldare), solitamente indicata con H, è una funzione di stato che esprime il calore interno di un sistema termodinamico, ossia la quantità di energia che tale sistema può scambiare con l'ambiente. L'entalpia è definita dalla somma dell'energia interna e del prodotto tra volume e pressione di un sistema.

$$H = U + p \cdot V$$

Variazione infinitesima di entalpia:

$$dH = dU + d(p \cdot V)$$

$$dH = dU + dp \cdot V + p \cdot dV = dq - p \cdot dV + dp \cdot V + p \cdot dV = dq + V \cdot dp$$

$$dH = dq + V \cdot dp$$

Variazione di Entalpia in una Trasformazione Isoterma:

$$dH = dU + d(p \cdot V) = 0$$

$$\Delta H = 0$$

Variazione di Entalpia in una Trasformazione Isobara:

$$dH = dq + V \cdot dp = n \cdot C_p \cdot dT \quad \Delta H = n \cdot C_p \cdot \int_{T_A}^{T_B} dT$$

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Variazione di Entalpia in una Trasformazione Isocora:

$$dH = dU + d(p \cdot V) = n \cdot C_V \cdot dT + n \cdot R \cdot dT = n \cdot (C_V + R) \cdot dT = n \cdot C_p \cdot dT \quad \Delta H = n \cdot C_p \cdot \int_{T_A}^{T_B} dT$$

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Variazione di Entalpia in una Trasformazione Adiabatica Reversibile:

$$dH = dU + d(p \cdot V) = n \cdot C_V \cdot dT + n \cdot R \cdot dT = n \cdot (C_V + R) \cdot dT = n \cdot C_p \cdot dT \quad \Delta H = n \cdot C_p \cdot \int_{T_A}^{T_B} dT$$

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

In pratica, l'entalpia è corrisponde alla variazione di calore a pressione costante.

Nelle reazioni spontanee, il calore in gioco risulta inferiore.

Variazione di Entalpia in Trasformazione Adiabatica Irreversibile:

$$dH = dU + d(p \cdot V) = -p_{ext} \cdot dV + n \cdot R \cdot dT \quad \Delta H = -p_{ext} \cdot \int_{V_A}^{V_B} dV + n \cdot R \cdot \int_{T_A}^{T_B} dV$$

$$\boxed{\Delta H = -p_{ext} \cdot \Delta V + n \cdot R \cdot \Delta T}$$

Variazione di Entalpia in una transizione di fase:

$$\boxed{\Delta H = m \cdot \lambda} \quad \lambda \text{ è il calore latente.}$$

Variazione di Entalpia in una reazione chimica:

$$\boxed{\Delta H = \left(\sum_i \nu_i H_i \right)_{prodotti} - \left(\sum_j \nu_j H_j \right)_{reagenti}}$$

$\Delta H > 0$ Reazione ENDOTERMICA

$\Delta H < 0$ Reazione ESOTERMICA

La entalpie dei prodotti e dei reagenti, possono essere:

- Entalpie molari di legame
Entalpia molare di legame = È la variazione di entalpia che accompagna il processo di formazione del composto, partendo dagli atomi isolati. (Entalpia di atomizzazione con segno invertito).
- Entalpie molari standard di formazione ($T = 298K$ e $p = 1atm$)
Entalpia molare standard di formazione (H°) = È la variazione di entalpia che accompagna il processo di formazione di una mole di sostanza a partire dai suoi componenti elementari, allo stato standard,

Entalpia molare di formazione con Temperatura non standard:

$$\boxed{\Delta H^T = \Delta H^\circ + (T - 298K) \cdot \left[c_p - \left(\sum_i \nu_j C_{pi} \right)_{\substack{\text{componenti} \\ \text{elementari}}} \right]} \quad \text{(Equazione di Kirchhoff)}$$

7. Entropia

L'entropia (S) è una funzione di stato che misura il caos/disordine di un sistema fisico.

Formulazione statistica di Boltzmann:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K \cdot mol}$$
 è la costante di Boltzmann.

Ω è il numero di microstati (configurazioni microscopiche) che definiscono lo stato macroscopico del sistema.

Formulazione Termodinamica:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Variazione infinitesima di entropia:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Variazione di Entropia in una Trasformazione:

$$dS = \frac{dU - dw}{T} = \frac{n \cdot C_V \cdot dT + p \cdot dV}{T} = n \cdot C_V \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} \quad \Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Variazione di Entropia in una Trasformazione Isoterma:

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{P_A}{P_B}$$

Variazione di Entropia in una Trasformazione Isobara:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad \Delta S = n \cdot C_p \cdot \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di Entropia in una Trasformazione Isocora:

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di Entropia in una transizione di fase:

$$\Delta S = \frac{m \cdot \lambda}{T_{transizione}}$$

Variazione di Entropia in una reazione chimica:

$$\Delta S = \left(\sum_i \nu_i S_i \right)_{prodotti} - \left(\sum_j \nu_j S_j \right)_{reagenti}$$

- Entropia molare standard di formazione (S°)
Entropia molare standard di formazione = È l'entropia associata ad una mole di sostanza in condizioni standard.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

8. Energia libera

L'energia libera (G) è una funzione di stato ed è la quantità di lavoro macroscopico che il sistema può compiere sull'ambiente.

Energia libera di Gibbs $G = H - T \cdot S$ (a pressione costante)

Funzione di Helmholtz $F = U - T \cdot S$ (a volume costante)

Variazione infinitesima di energia libera:

$$dG = dH - d(T \cdot S)$$

$$dG = dq + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT = V \cdot dp - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Variazione di Energia Libera in una Trasformazione Isoterma:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = V \cdot dp = n \cdot R \cdot T \frac{dp}{p} \quad \Delta G = n \cdot R \cdot T \int_{P_A}^{P_B} \frac{dp}{p}$$

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Variazione di Energia Libera in una Trasformazione Isobara:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = -S \cdot dT = -n \cdot C_p \cdot \Delta T \cdot \frac{dT}{T} \quad \Delta G = -n \cdot C_p \cdot \Delta T \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G = -n \cdot C_p \cdot \Delta T \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di Energia Libera in una Trasformazione Isocora:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = n \cdot R \cdot dt - n \cdot C_v \cdot \Delta T \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G = n \cdot \Delta T \cdot \left(R - C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} \right)$$

Energia Libera molare standard:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \left(\sum_i \nu_i G_i^\circ \right)_{\text{prodotti}} - \left(\sum_j \nu_j G_j^\circ \right)_{\text{reagenti}}$$

9. Spontaneità delle reazioni

Per la 2° legge della termodinamica, un processo è spontaneo, se aumenta l'entropia dell'universo.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0 \quad \text{Processo spontaneo (Reazione irreversibile)}$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} = 0 \quad \text{Processo all'equilibrio (Reazione reversibile)}$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} < 0 \quad \text{Processo non spontaneo (impossibile)}$$

$$\Delta S_{sistema} = \Delta S$$

$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Per una reazione spontanea risulta $\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$

Poiché ad una determinata temperatura $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, una reazione è spontanea quando:

$$\Delta G < 0$$

ΔH	ΔS	ΔG	Reazione
< 0	> 0	< 0	Processo spontaneo
< 0	< 0	?	Processo spontaneo a BASSE temperature
> 0	> 0	?	Processo spontaneo ad ALTE temperature
> 0	< 0	> 0	Processo non spontaneo

10. Riferimenti e fonti

- Wikipedia, http://it.wikipedia.org/wiki/Pagina_principale