

Termodinamica I

Primo Principio della Termodinamica

Termodinamica

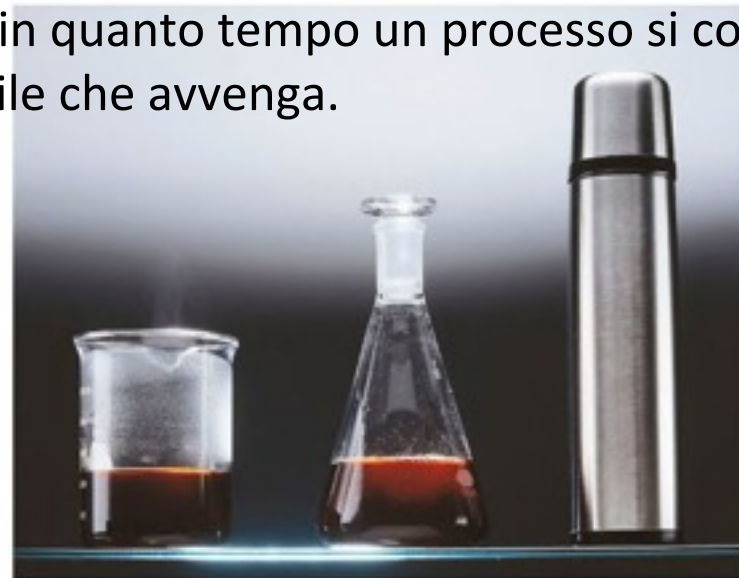
- La termodinamica si interessa delle trasformazioni energetiche che si verificano nei processi chimico-fisici.
- Non possiamo però predire in quanto tempo un processo si compie ma solamente quanto è probabile che avvenga.

Sistemi Termodinamici

- Si definisce sistema la parte dell'universo in cui si verifica il fenomeno sperimentale.
- La parte circostante il sistema si definisce ambiente.
- Il sistema si definisce aperto se scambia energia e materia con l'ambiente esterno.
- Il sistema si definisce chiuso se scambia energia ma non materia con l'ambiente esterno.
- Il sistema si definisce isolato se non scambia né energia e né materia con l'ambiente.

Processi reversibili

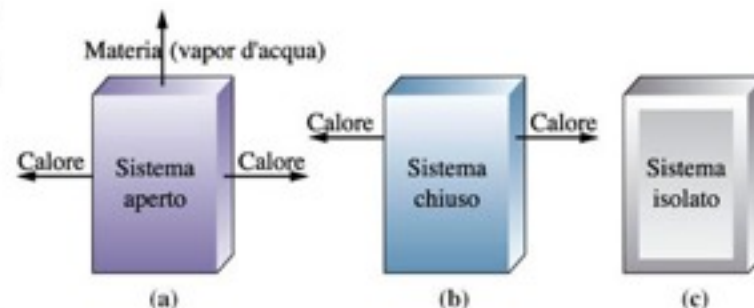
- La termodinamica si interessa delle trasformazioni energetiche che si verificano nei processi chimico-fisici
- Non possiamo però predire in quanto tempo un processo si compie ma solamente quanto è probabile che avvenga.



► FIGURA 7-1

I sistemi ed i loro intorno

(a) **Sistema aperto.** Il bicchiere di caffè caldo trasferisce energia all'intorno - perde calore raffreddandosi. Si ha anche trasferimento di materia, sotto forma di vapor d'acqua. (b) **Sistema chiuso.** La bottiglia di caffè caldo trasferisce energia all'intorno raffreddandosi. Ma dato che la bottiglia è chiusa non esce vapor d'acqua e non si ha trasferimento di materia. (c) **Sistema isolato.** Il caffè caldo in un termos è approssimativamente un sistema isolato. Non ne esce del vapore e, almeno per qualche tempo, poco calore viene trasferito all'intorno. (Anche se lentamente il caffè si raffredda sino a temperatura ambiente).



Termodinamica

- Per descrivere un sistema ci serviamo delle variabili
 - Pressione (P)
 - Volume (V)
 - Temperatura (T)
 - Moli (n)

Termodinamica

- Descrivere termodinamicamente lo stato di un sistema significa fornire il numero minimo di parametri (T , P , χ) che definiscono in maniera univoca il sistema.
- La conoscenza dei valori di queste variabili indicate come funzioni di stato, consente di costruire una replica esatta del sistema.
- Quando le variabili che descrivono il sistema vengono alterate si verifica una trasformazione termodinamica.

Funzioni di stato

- Se le alterazioni subite dal sistema dipendono esclusivamente dallo stato finale e dallo stato iniziale del sistema si parla di **funzioni di stato**.
- Questo equivale anche a dire che:
 - La sommatoria della funzione di stato all'interno di un ciclo termodinamico è nulla.
 - La funzione di stato non dipende dal percorso ma solo dai suoi stati finale e iniziale.
- La pressione è ad esempio una funzione di stato, in quanto dipende dagli stati iniziali e finali. Infatti la pressione totale è ottenibile come sommatoria delle pressioni parziali.
- Il Lavoro Meccanico ($dL = F \times ds$) dipende dal punto di applicazione della Forza e quindi non dipende solamente dallo stato iniziale e finale.
- Il lavoro non è pertanto una funzione di stato**

Energia

- Si definisce Energia l'attitudine a compiere un lavoro. Nel S.I. l'energia è espressa in Joule. In chimica si usa più comunemente la caloria (cal)
 - 1 cal=4.1868 Joule

- L'energia può essere scambiata con il sistema e l'ambiente in due modi:
 - Calore**
 - Lavoro**

Le variabili Termodinamiche

Variabili Estensive: Sono dipendenti dalle dimensioni del sistema e sono additive:

Es. Volume, Numero di Moli

Variabili Intensive: Non dipendono dalle dimensioni del sistema e non sono additive

Es. Temperatura, Pressione, Concentrazione

Il primo principio della termodinamica

- L'energia può essere convertita da una forma in un'altra, ma non può essere né creata, né distrutta:
 - Nulla si crea, niente si distrugge ma si trasforma*
 - Se consideriamo un sistema termodinamico che assorbe una quantità di calore e sia capace di produrre una quantità di lavoro L , per il principio di conservazione dell'energia avremo

$$dE = \delta Q - L$$

- dE : variazione dell'energia interna
- Q : variazione del calore scambiato dal sistema con l'ambiente.
- L : variazione del lavoro scambiato dal sistema con l'ambiente.

Il primo principio della termodinamica

- Il primo principio della termodinamica sancisce l'equivalenza tra il calore e il lavoro termodinamico $P\Delta V$

$$dE = \delta Q - \delta L$$

- Si segue la convenzione in cui:
 - il segno è positivo se il calore è acquistato dal sistema.
 - il segno è negativo se il calore viene ceduto dal sistema all'ambiente.
- L'energia interna è la somma delle energie degli stati accessibili al sistema.
 - L'energia interna è pertanto l'energia totale del sistema $U = K + T$
 - L'energia interna è una funzione di stato

$$\Delta E = U_f - U_i$$

Entalpia

- Si definisce Entalpia la somma dell'energia interna e del termine PV

$$\mathbf{H=E+PV}$$

Lavoriamoci su...

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P;$$

$$\text{ma } \Delta E = \Delta Q - \Delta L \rightarrow \Delta H = \Delta Q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \rightarrow \Delta H = \Delta Q + V\Delta P$$

$$\Delta H = \Delta Q + V\Delta P \text{ è uguale a } \mathbf{\Delta H = Q_p + \Delta nRT};$$

- a $P = \text{const} \rightarrow \mathbf{\Delta H = Q_p}$
- La variazione di entalpia in processi quasi-statici a pressione costante uguaglia il calore assorbito o ceduto dal sistema.
- La funzione entalpia è una funzione di stato.**

■ Capacità Termica e Calore Molare

- Poichè il calore (dQ) è energia trasferita soltanto quando esistono delle differenze di temperatura possiamo definire la capacità termica di una sostanza come

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- *la **capacità termica** rappresenta dunque la quantità di calore che la sostanza assorbe per innalzare di un grado la sua temperatura*
- Si definisce **calore molare** di una sostanza la quantità di calore che una mole di sostanza assorbe per innalzare di un grado la sua temperatura.
 - $C_v = (dQ/dT)_v$
 - $C_p = (dQ/dT)_p$

■ Termodinamica

La termochimica è quella parte della termodinamica che studia il calore assorbito o sviluppato durante le reazioni chimiche.

1 Principio $\rightarrow \delta E = \delta Q - \delta L \rightarrow \delta E + \delta L = \delta Q$

Le reazioni possono essere studiate a pressione costante o a volume costante.

P costante $\rightarrow dQ_p = dH$

La quantità di calore coinvolta nel processo eguaglia la variazione di Entalpia

V costante $\rightarrow dQ_v = dE$

La quantità di calore coinvolta nel processo eguaglia la variazione di Energia interna

Termochimica

- Consideriamo un sistema in cui avviene una reazione chimica.
- Inizialmente il sistema si trova alla stessa temperatura dell'ambiente. Quando la reazione inizia, si osserva una variazione della temperatura del sistema. Si possono verificare due casi:
 - La temperatura del sistema si abbassa e si ha un flusso di calore dall'ambiente al sistema. Il calore è assorbito dal sistema e quindi **$dH > 0$** e la reazione si dice **endotermica**
 - La temperatura del sistema aumenta e si ha un flusso di calore dal sistema all'ambiente. Il calore è ceduto dal sistema e quindi **$dH < 0$** e la reazione si dice **esotermica**
- il calore sviluppato durante la reazione, definito come **calore di reazione**

Condizioni standard

- Per evitare di definire per ogni processo le condizioni di Temperatura e Pressione, sono state definite delle condizioni standard
 - La temperatura standard in termodinamica è 25 °C.
 - La pressione standard intermodinamica è 1 atm.
 - L'entalpia standard degli elementi puri è pari a 0.

■ Variazioni di Entalpia

- Si definisce **entalpia di fusione** la quantità di calore che occorre fornire ad una mole di sostanza per la sua trasformazione dallo stato solido allo stato liquido. In questo caso la variazione di Entalpia è sempre positiva ($\Delta H > 0$)
- Si definisce **entalpia di atomizzazione** la quantità di calore ($\Delta H > 0$) necessaria ad una sostanza per portarla dal suo stato stabile allo stato di gas monoatomico.
- Si definisce **entalpia di soluzione** la quantità di calore che viene assorbita o ceduta allorché una mole di soluto viene sciolta in una determinata quantità di solvente.
 - L'entalpia di soluzione è riferita ad un volume infinito del solvente, ovvero ad una soluzione diluita (ideale):
 - $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- Si definisce **entalpia di formazione** la quantità di calore che viene assorbita o ceduta nella formazione di una mole di un composto a partire dalle quantità stechiometriche dei reagenti allo stato elementare.
 - L'entalpia di formazione degli elementi nelle condizioni standard è nulla.

Energia di legame

- L'energia di legame permette una misura diretta di quanto è forte un legame in una molecola.

- L'energia di legame è la variazione di entalpia nella reazione:**
- $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$
- Sia la molecola A-B che gli atomi A e B sono nello stato gassoso

Legge di Hess

- La termochimica si fonda su una legge importante enunciata da Hess ed è conseguenza del fatto che l'entalpia e l'energia interna sono funzioni di stato:
- La quantità di calore che è coinvolta in una data reazione, che avvenga a pressione o volume costante, è indipendente dagli stati intermedi ma dipende solo dagli stati iniziali e finali.
 - In generale per una reazione chimica:

$$\Delta H = \sum H(\text{prodotti}) - \sum H(\text{reagenti})$$

- La legge di Hess è importante perché possiamo trovare il ΔH di una reazione, che può risultare non semplice da sviluppare e quindi non accessibile per via sperimentale o computazionale, attraverso sotto-reazioni più semplici da sviluppare.*

Analisi Energetica

- Il **Primo Principio** afferma che l'energia dell'universo è costante, cioè che la sua quantità non cambia.
 - “La variazione dell'energia interna di un sistema chiuso è pari alla somma del calore e del lavoro netti entranti nel sistema” **$dU=Q+W$**
 - Nota: il primo principio non distingue qualitativamente tra i diversi tipi di energia!
- L'Analisi Energetica** si occupa dei bilanci di energia ed è basata sul primo principio della termodinamica
- Il bilancio di energia può essere vantaggiosamente scritto in forma di potenze e flussi così: $P = q_a + \sum q + \sum m_e(h + gz + v^2/2) - \sum m_u (h + gz + v^2/2)$
 - P = somma algebrica di tutte le potenze scambiate
 - q_a = flusso termico scambiato con l'ambiente
 - q = flussi termici scambiati con sorgenti diverse dall'ambiente
 - m = portata di massa in entrata (e) ed uscita (u)

■ Rendimenti di primo principio

- Il rendimento di primo principio, o rendimento di conversione, può essere definito come:

$$\eta_i = \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia fornita}} = 1 - \frac{\text{perdite}}{\text{energia fornita}}$$

- nota come i rendimenti di primo principio non distinguono tra le diverse forme di energia!
- **Esercizio.** Si determini il rendimento di primo principio di uno scaldabagno elettrico munito di una resistenza da 1kW che, per imperfetto isolamento, cede all'ambiente esterno 50W. [0,95]