

Atkins, capitolo 1

Termodinamica

La **termodinamica** si occupa delle trasformazioni di energia e in particolare delle trasformazioni di **calore** in altre forme di energia (genericamente **lavoro**).

La **termodinamica chimica** mette in relazione le trasformazioni di energia con le trasformazioni chimiche e/o fisiche di un campione di materia che spesso le accompagnano (e.g. cambiamenti di stato di aggregazione e/o reazioni chimiche).

Sistema (termodinamico)

Definiamo **sistema termodinamico** una regione delimitata dell'universo che costituisce il nostro oggetto di studio. La delimitazione puo' essere costituita da confini fisici (e.g. le pareti di un recipiente) o semplicemente ideali (e.g. se il sistema e' una soluzione contenuta in un beaker, il confine fra la soluzione e l'atmosfera non e' definito da una parete fisica).

Come vedremo, in termodinamica cio' che **non** e' il sistema e' importante quanto il sistema stesso. Cio' che non e' il sistema viene detto **ambiente** o anche **il resto**

dell'universo.

Sistemi aperti, chiusi, isolati

Un sistema puo' scambiare massa e/o energia con l'ambiente. Da questo punto di vista un sistema puo' essere:

- aperto** se puo' scambiare con l'ambiente sia massa che energia (esempio: il corpo umano)
- chiuso** se puo' scambiare con l'ambiente energia ma non massa (esempio: un gas racchiuso in un cilindro con pistone)
- isolato** se non scambia con l'ambiente ne' massa ne' energia (esempio: l'universo)

Stato

Lo **stato fisico** (o **stato termodinamico** o semplicemente **stato**) di un sistema e' l'insieme dei valori di tutte le proprieta' fisiche che esso possiede.

Si dice che un sistema si trova in uno stato **definito** se tutte le sue proprieta' fisiche hanno valori definiti (e.g. un cubetto di ghiaccio immerso in una tazzina di caffe' **non** si trova in uno stato definito, perche' la temperatura, la composizione etc non hanno valori definiti).

Uno stato definito di un sistema si dice **stato di equilibrio termodinamico** se i valori di tutte le proprieta'

del sistema sono indipendenti dal tempo e il sistema non scambia massa e/o energia con l'ambiente.

(Stato stazionario: valori delle proprietà indipendenti dal tempo, ma il sistema scambia massa e/o energia: **non** è uno stato di equilibrio).

Variabili di stato

È un sinonimo per “proprietà”. Ad esempio, volume, massa, densità, temperatura etc. sono variabili di stato.

Una caratteristica essenziale delle variabili di stato è che i loro valori sono **indipendenti** dalla “storia” del sistema. Vuol dire che quando il sistema si trova in un certo stato, i valori delle sue proprietà sono sempre gli stessi, indipendentemente da come il sistema ha raggiunto quello stato.

Questo è il motivo per cui tali variabili vengono dette, appunto, “di stato”.

Variabili intensive ed estensive

Le variabili di stato possono essere di due tipi:

intensive

ad esempio, la pressione o la temperatura. Le variabili intensive non dipendono dalla “quantità” di sistema considerato. Cioè, se dividiamo il sistema in più parti, allora il valore della variabile intensiva nelle va-

rie parti così ottenute è identico a quello che la variabile aveva prima che il sistema venisse suddiviso.

Ad esempio, se il sistema è un blocco di ferro alla temperatura di 300 C e lo dividiamo in due parti, ciascuna parte continua ad avere la temperatura di 300 C.

estensive

ad esempio, massa o volume. Le variabili estensive sono additive, cioè il loro valore è direttamente proporzionale alla “quantità” di sistema che si considera.

Ad esempio, se il sistema è un blocco di ferro, raddoppiandone la quantità (espressa, ad esempio, dalla sua massa) il volume raddoppia.

Molto spesso una variabile intensiva è definita come rapporto fra due variabili estensive (“qualcosa” per unità di “qualcos’altro”). Ad esempio, la densità (chiaramente una proprietà intensiva) è definita come il rapporto fra la massa e il volume (due proprietà estensive) di un sistema: si dice che la densità è la “massa per unità di volume”.

Un altro esempio è la concentrazione (intensiva), definita come rapporto fra il numero di moli (estensiva) e il volume o la massa (estensive): “numero di moli per unità di volume” (ad esempio la molarità) o “numero di moli per

unita' di massa" (ad esempio la molalita').

Equazioni di stato

E' possibile ricavare, il piu' delle volte per via sperimentale, delle relazioni matematiche che legano fra loro due o piu' variabili di stato per un sistema che si trovi all'equilibrio. Tali relazioni vengono dette **equazioni di stato**.

Ad esempio, per un sistema costituito da una mole di acqua alla pressione di 1 *bar* e' possibile descrivere la variazione del volume V con la temperatura T in un range abbastanza ampio tramite la seguente relazione:

$$V = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (n = 1, P = 1 \text{ bar})$$

dove i coefficienti a, b, c, d sono indipendenti da T e vengono determinati fittando dati sperimentali.

(MOSTRARE best-fit-example.sh)

Il caso piu' familiare e' l'equazione di stato del gas perfetto (su cui torneremo), che lega matematicamente la pressione P , il volume V , la temperatura T e il numero di moli n del gas ideale:

$$PV = nRT$$

E' importante notare che, mentre l'esistenza delle equazioni di stato e' un fatto sperimentale (cioe', si trova *spe-*

rimentalmente che fissando i valori di alcune variabili di stato, allora quelli di altre variabili vengono automaticamente determinati), la *forma funzionale* delle equazioni di stato e' il piu' delle volte sconosciuta e di norma le equazioni di stato vengono ricavate empiricamente con procedure di best fit applicate a serie di dati sperimentali.

Non tutte le variabili di stato sono indipendenti

- E' un **fatto sperimentale** che lo stato di un sistema e' completamente definito dai valori di un **sottoinsieme** delle sue variabili di stato. Cioe', fissati i valori delle variabili di questo sottoinsieme, i valori di **tutte** le altre variabili sono automaticamente ed univocamente determinati.

Detto in altri termini: il numero delle variabili di stato *indipendenti* e' normalmente (molto) minore del numero *totale* di variabili di stato.

- Ad esempio, per qualsiasi sistema costituito da un fluido (liquido o gas) di una sola sostanza in un'unica fase (ad esempio una massa di acqua liquida o un campione di metano), si trova che i valori di tutte le variabili di stato sono univocamente determinati da quelli di un loro sottoinsieme costituito da 3 soli elementi, di cui almeno uno deve essere una variabile estensiva.

(In generale, il sottoinsieme delle variabili di stato indipendenti di un sistema qualsiasi deve necessariamente includere almeno una variabile estensiva. Se la dimensione del sistema cambia a parità del resto, tutte le variabili estensive devono cambiare di conseguenza, ma le variabili intensive rimangono inalterate e quindi, da sole, non potrebbero rendere conto della variazione subita dalle variabili estensive)

- Definiamo *sistema semplice* un sistema come quello appena descritto: un fluido di una singola sostanza in una singola fase per la quale lo stato termodinamico di equilibrio resta univocamente determinato dal valore di 3 sole variabili, di cui almeno una estensiva.
- Per una gran parte del corso di termodinamica ci limiteremo a considerare sistemi semplici. Inoltre, nella maggior parte dei casi, considereremo sistemi chiusi; in un sistema chiuso la massa rimane costante (il sistema non scambia materia con l'ambiente): se prendiamo la massa come variabile estensiva indipendente, essa comparirà sempre come un parametro costante. Possiamo quindi concludere che in un sistema semplice e chiuso tutte le variabili termodinamiche sono effettivamente funzioni di due sole e qualsiasi di esse.
- Successivamente tratteremo sistemi costituiti da una singola sostanza, distribuita però in diverse fasi (equi-

libri di fase).

- Passeremo poi a considerare sistemi semplici, ma contenenti *piu' componenti*. Si tratta di sistemi costituiti da un fluido in una singola fase, che pero' contiene piu' di una specie chimica ¹.

FIXME (start)

2017-12-28

Cambiare: non parlare qua della frazione molare

Qua basta affermare che per un sistema semplice aperto, le variabili indipendenti sono $C+2$, dove C è il numero di componenti.

Normalmente si prende il numero di moli di ciascuna specie chimica come variabili indipendenti. 2 variabili qualsiasi, ad esempio T e P :

var. indep.: $T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_C$

Far notare che i numeri di moli sono estensivi

¹In realta', la termodinamica distingue fra *componente* e *sostanza* o *specie chimica* in un sistema. Per componente si intende una sostanza la cui quantita' puo' essere variata indipendentemente dalle altre; in generale il numero dei componenti e' sempre minore o uguale a quello delle specie chimiche distinte presenti in un sistema. Ad esempio, un campione di acqua contiene 3 specie chimiche: H_2O , H^+ e OH^- , ma un solo componente, poiche' le quantita' di ioni H^+ e OH^- sono fissate dall'equilibrio di autoionizzazione: $H_2O = H^+ + OH^-$

di cui sopra tutte le variabili (intensive ed definite).

In un sistema a piu' componenti, oltre alle variabili di stato indipendenti che abbiamo visto per un sistema semplice, si deve considerare anche la *composizione*. Quasi sempre esprimeremo la composizione di un sistema a piu' componenti con la frazione molare di ciascun componente. La frazione molare x_i del componente i di un sistema a piu' componenti e' definita da:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

dove n_j e' il numero di moli del componente j .

Notate che in un sistema contenente N componenti, solo $N - 1$ frazioni molari sono indipendenti. Infatti dovrebbe essere banale realizzare che deve valere sempre:

$$\sum_i x_i = 1$$

Essendoci un vincolo matematico (un'equazione) che lega fra loro le N frazioni molari, e' chiaro che assegnato un valore a $N - 1$ di esse, il valore della frazione molare N -esima rimane determinato univocamente:

$$x_k = 1 - \sum_{i \neq k} x_i$$

cioe': una qualsiasi delle frazioni molari dipende dalle rimanenti e non e' quindi indipendente.

FIXME (end)

- Nel trattamento dei sistemi a piu' componenti, considereremo dapprima le cosiddette miscele semplici: sistemi a piu' componenti in cui pero' non avvengono reazioni chimiche. Questi sistemi ci consentiranno di studiare la dipendenza delle variabili di stato (proprietà termodinamiche) dalla composizione.
- Nell'ultima parte del corso di termodinamica considereremo sistemi a piu' componenti in cui avvengono reazioni chimiche e vedremo come questi possano essere studiati con gli strumenti formali della termodinamica classica.
- Notate che, una volta stabilito per via sperimentale il **numero** di variabili indipendenti necessarie e sufficienti a specificare lo stato termodinamico di un sistema, non ha nessuna importanza **quali** variabili vengano effettivamente usate come variabili indipendenti.

- Abbiamo visto che lo stato termodinamico di un sistema semplice e' completamente determinato da 3 sole variabili, di cui almeno una estensiva.

Potremmo scegliere come variabili indipendenti la temperatura T , la pressione P e il numero di moli n ; allora tutte le altre variabili di stato del sistema sarebbero esprimibili come funzioni di T , P ed n . Ad esempio, per il volume V , l'indice di rifrazione η o la densita' d , si potrebbe scrivere:

$$\begin{aligned}V &= V(T, P, n) \\ \eta &= \eta(T, P, n) \\ d &= d(T, P, n)\end{aligned}$$

In modo totalmente equivalente, si potrebbero scegliere come variabili indipendenti la massa m , il volume V e l'indice di rifrazione η . Allora, la temperatura o la pressione del sistema sarebbero espresse da funzioni di m , V e η :

$$\begin{aligned}T &= T(m, V, \eta) \\ P &= P(m, V, \eta)\end{aligned}$$

- Notate: un gas ideale e' un tipico sistema semplice. E infatti, per un gas ideale all'equilibrio, prendendo come variabili indipendenti la temperatura T , la pressione P e il numero di moli n (quest'ultima e' la variabile estensiva necessaria), si ha (dalla ben nota equazione di stato):

$$V = V(T, P, n) = \frac{nRT}{P}$$

cioe' il volume e' funzione di T , P ed n .

Analogamente, detta d la densita':

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

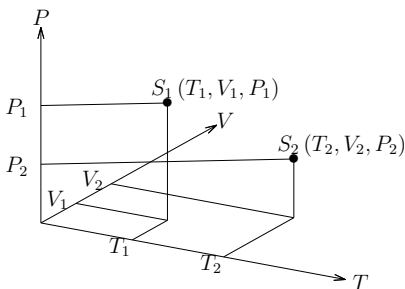
(la densita' non dipende da n poiche' e' una grandezza intensiva, indipendente dalla quantita' di sistema considerata)

- Tutti i possibili stati definiti (di equilibrio e non) di un sistema termodinamico sono rappresentati dai punti di uno spazio N -dimensionale, dove N e' il numero delle variabili di stato indipendenti del sistema.

Tale spazio viene detto **spazio delle fasi**.

- Ad esempio, abbiamo detto che gli stati di equilibrio di un sistema semplice sono completamente determinati da 3 variabili di stato, di cui almeno una estensiva. Per tale sistema, lo spazio delle fasi è quindi uno spazio tridimensionale.

Se prendiamo come variabili indipendenti T , P e V , allora tutti gli stati definiti di un sistema semplice sono rappresentati dai punti dello spazio T, P, V :



Processo termodinamico

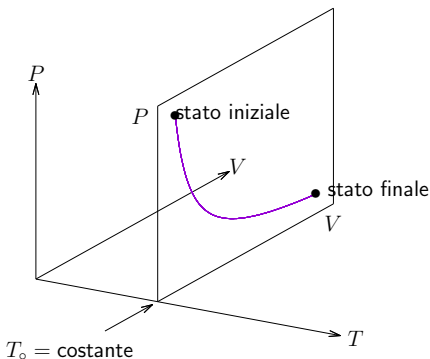
- È una trasformazione in cui il sistema passa da uno stato di equilibrio a un altro.

In un processo termodinamico il sistema si sposta da un punto ad un altro nello spazio delle fasi.

- Siccome lo stato di un sistema e' l'insieme dei valori di tutte le proprieta' fisiche che esso possiede, ne segue che un processo consiste nel cambiamento di una o piu' proprieta' del sistema.
- Se durante il passaggio dallo stato iniziale allo stato finale le variabili di stato del sistema cambiano assumendo valori definiti (anche se non di equilibrio), allora il processo puo' essere rappresentato analiticamente da una *traiettoria* o *percorso* nello spazio delle fasi.

Quasi sempre faremo l'assunzione implicita che un processo qualsiasi sia rappresentabile con una traiettoria nello spazio delle fasi.

Ad esempio, la figura seguente mostra la traiettoria disegnata nello spazio delle fasi dal processo di espansione di un gas a temperatura costante T_0 :



- Come vedremo, ha una grandissima importanza il modo in cui un sistema compie un processo.
- I processi chimici come processi termodinamici.

Dal punto di vista termodinamico, un processo chimico consiste nella trasformazione di una o più sostanze (i reagenti) in altre (in generale diverse) sostanze (i prodotti).

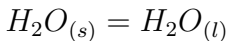
I processi chimici che considereremo in questo corso sono:

- cambiamenti di fase
- processi di mescolamento
- reazioni chimiche

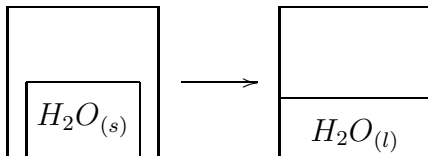
Nelle transizioni di fase e nei processi di mescolamento non si ha cambiamento della natura chimica dei componenti di un sistema; nelle reazioni chimiche, invece, l'identità chimica dei componenti del sistema cambia in seguito al processo.

In un processo chimico considerato come processo termodinamico, lo stato iniziale del sistema è costituito dai reagenti in determinate condizioni (pressione, temperatura, composizione); lo stato finale è costituito dai prodotti in condizioni (in generale) diverse.

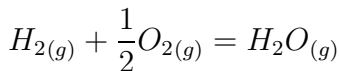
- Ad esempio la fusione di un pezzo di ghiaccio:



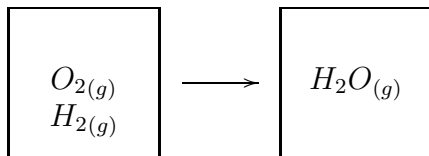
è un processo termodinamico in cui il sistema è una certa massa di acqua; lo stato iniziale è l'acqua in fase solida e lo stato finale è l'acqua in fase liquida:



- La reazione (in fase gassosa):



e' un processo termodinamico in cui nello stato iniziale il sistema e' costituito da una miscela di O_2 e H_2 , e nello stato finale il sistema si e' trasformato in una corrispondente quantita' di H_2O :



Funzioni di stato e loro variazioni

- Per esprimere il fatto che una variabile di stato e' completamente determinata da una funzione delle variabili indipendenti scelte per definire lo stato di equilibrio di un sistema, si dice che tale variabile e' una **funzione di stato**.

In pratica, “variabili di stato” e “funzioni di stato” sono sinonimi.

- Tornando all'esempio di un sistema semplice, possiamo dire che l'indice di rifrazione η , il volume V o la densità d sono funzioni di stato:

$$\eta = \eta(T, P)$$

$$V = V(T, P, m)$$

$$d = d(T, P)$$

- Se è vero che si può dire che tutte le variabili di stato sono funzioni di stato, è altrettanto vero che nella maggioranza dei casi la forma analitica di tali funzioni è (e resta) sconosciuta.

Cioè: sappiamo che, per esempio, l'indice di rifrazione è una funzione di T e P :

$$\eta = \eta(T, P)$$

ma la forma *esplicita* della funzione $\eta(T, P)$ è sconosciuta.

Vedremo comunque che è sufficiente sapere che *esiste* una funzione di stato per essere in grado di trarre utilissime conseguenze.

- Come vedrete, molto spesso saremo interessati a conoscere **la variazione** di una funzione di stato in un processo, cioè il valore della funzione nello stato finale di equilibrio *meno* il valore della funzione nello stato iniziale.

A questo proposito vale un'importante proprietà che deriva come corollario dal fatto che il valore di una funzione di stato (variabile di stato) dipende **solo** dallo stato del sistema e non **da come** il sistema ha raggiunto quello stato.

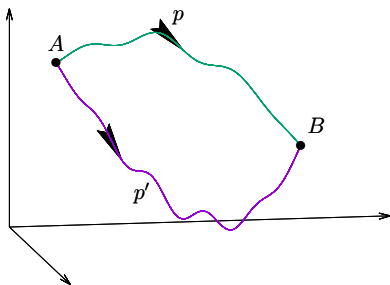
- Supponiamo che un sistema compia un processo in cui parte dallo stato di equilibrio iniziale A e arriva allo stato di equilibrio finale B .

Allora, se F è una funzione di stato del sistema, la **variazione** subita da F in seguito al processo è **indipendente dal percorso seguito** nello spazio delle fasi per andare da A a B .

In altre parole, detti p e p' due percorsi arbitrari che congiungono gli stati di equilibrio A e B nello spazio delle fasi, si avrà sempre:

$$[F(B) - F(A)]_{\text{lungo } p} = [F(B) - F(A)]_{\text{lungo } p'}$$

Questa figura illustra quanto detto per il caso in cui la dimensione dello spazio delle fasi sia 3.

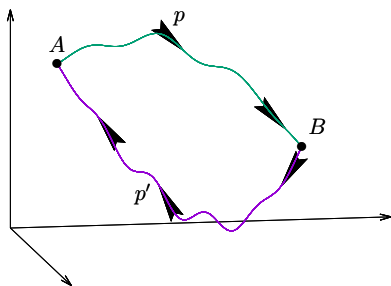


- La “prova” formale dell’affermazione appena fatta si puo’ ottenere nel modo seguente.

Sia F la generica funzione di stato ed $F(A)$ ed $F(B)$ i valori che essa assume, rispettivamente, nello stato iniziale A e nello stato finale B del processo (A e B sono due punti nello spazio delle fasi).

Supponiamo che il sistema compia il seguente **ciclo** (guardate la figura di seguito):

$$A \xrightarrow{p} B \xrightarrow{p'} A$$



Cioe': il sistema parte dallo stato A , raggiunge lo stato B lungo il percorso p e **ritorna** allo stato di partenza A lungo il percorso p' .

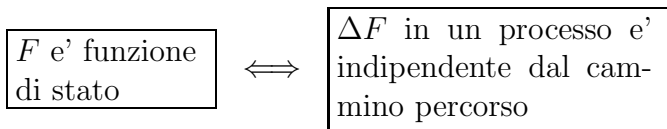
La variazione ΔF subita dalla funzione in questo ciclo deve essere nulla, poiche' il punto di partenza e quello di arrivo coincidono. D'altro canto, la variazione ΔF si puo' scrivere come somma delle variazioni per andare da A a B lungo p e poi da B ad A lungo p' :

$$\begin{aligned}\Delta F &= 0 \\ &= [F(B) - F(A)]_{\text{lungo } p} + [F(A) - F(B)]_{\text{lungo } p'}\end{aligned}$$

da cui si ricava la “tesi”:

$$\begin{aligned} [F(B) - F(A)]_{\text{lungo } p} &= -[F(A) - F(B)]_{\text{lungo } p'} \\ &= [F(B) - F(A)]_{\text{lungo } p'} \end{aligned}$$

- Quella appena vista e' una condizione necessaria e sufficiente per essere funzione di stato: cioe', se sperimentalmente si trova che la variazione di una certa grandezza termodinamica durante una trasformazione fra i medesimi due stati di equilibrio e' indipendente dal percorso seguito, allora la grandezza e' una funzione di stato:



Classificazione dei processi termodinamici

- In generale, in un processo termodinamico tutte le variabili di stato subiscono un cambiamento nel passaggio dallo stato iniziale a quello finale.

- Tuttavia sono molto comuni i processi in cui una variabile di stato rimane costante durante l'intero processo (ad esempio in qualsiasi processo che avvenga in un recipiente aperto all'aria la pressione rimane costante e uguale alla pressione atmosferica).

Da questo punto di vista un processo si dice:

isoterma se la temperatura rimane costante

isobara se la pressione rimane costante

isocoro se il volume rimane costante

Inoltre, viene chiamato **adiabatico** un processo in cui non si ha scambio di calore fra sistema e ambiente

- Un'altra classificazione dei processi termodinamici è basata, come ora chiariremo, sulle *condizioni in cui tali processi avvengono*. Da questo punto di vista, i processi termodinamici sono suddivisi in due categorie:

⇒ **processi reversibili**

⇒ **processi irreversibili**

- I processi reversibili sono delle idealizzazioni, ma essi sono estremamente utili perché, come vedremo, consentono di discutere e valutare l'efficienza dei processi reali.

Tutti i processi reali sono irreversibili.

Processi reversibili

- Si possono dare almeno quattro criteri, tutti fra loro equivalenti, per qualificare un processo termodinamico come reversibile.

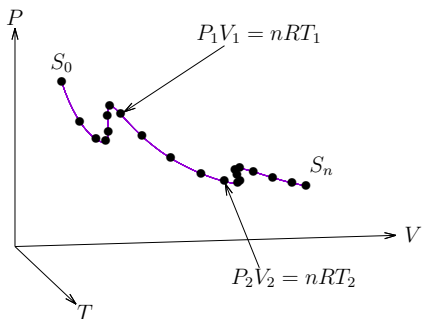
1. Un processo è reversibile se e solo se gode della seguente proprietà: in ciascun punto della traiettoria che descrive il processo nello spazio delle fasi, il sistema si trova sempre **infinitamente vicino ad uno stato di equilibrio termodinamico**.

Detto in altri termini, in tutti i punti del percorso che rappresenta un processo reversibile i valori delle variabili di stato del sistema differiscono dai valori di equilibrio **per non più di una quantità infinitesima** (cioè tendente a zero).

Se il sistema passa dallo stato iniziale S_0 allo stato finale S_n con un processo reversibile, ciò significa che il sistema attraversa un numero grandissimo (teoricamente infinito) di stati intermedi, ciascuno dei quali è infinitamente vicino ad uno stato di equilibrio:

$$\overbrace{S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow \dots \rightarrow S_{n-1} \rightarrow S_n}^{n \rightarrow \infty}$$

Ad esempio, considerate una massa fissata di gas ideale che compie un processo nello spazio T, V, P :



Se il processo e' reversibile, allora in ogni punto della traiettoria il gas si trova infinitamente vicino a una condizione di equilibrio, cioe' in ogni punto della traiettoria la pressione P , il volume V e la temperatura T del gas soddisfano la seguente uguaglianza:

$$PV = nRT$$

(a meno di un errore infinitesimo)

Sulla base di quanto appena detto, spesso ci riferiremo ad un processo reversibile come ad “*un processo che avviene in condizioni di equilibrio*” (anche se cio’, a prima vista, potrebbe sembrare una contraddizione di termini)

2. Un processo e’ reversibile se e solo se puo’ essere invertito mediante un **cambiamento infinitesimo** della sua driving force.

In generale, la driving force di un processo e’ la differenza fra il valore di una proprieta’ del sistema e quello della stessa proprieta’ dell’ambiente. La driving force e’ cio’ che fa avvenire un processo termodinamico.

Ad esempio, la driving force per l’espansione di un gas e’ la differenza fra la pressione esercitata dal gas sull’ambiente e quella esercitata dall’ambiente sul gas; la driving force per il trasferimento di calore da un corpo caldo a uno piu’ freddo e’ la differenza di temperatura fra i due corpi.

Per capire cosa significhi l’affermazione di questo punto, consideriamo l’espansione di un gas

racchiuso in un cilindro con pistone. La driving force per questo processo e' la differenza ΔP fra la pressione P_{gas} che il gas esercita sull'ambiente e la pressione P_{amb} esercitata dall'ambiente sul gas: $\Delta P = P_{gas} - P_{amb}$.

Ebbene, se il processo e' reversibile, allora deve essere possibile invertirlo (cioe' passare dalla espansione alla compressione del gas) mediante un cambiamento **infinitesimo** di ΔP .

3. Riprendiamo l'esempio appena discusso al punto precedente per introdurre il terzo criterio di reversibilita'. Se il gas si sta espandendo, chiaramente deve essere $\Delta P > 0$. Inoltre, siccome l'inversione di questo processo consiste ovviamente nella *compressione* del gas, il criterio di reversibilita' precedente richiede che il cambiamento infinitesimo di ΔP vada sottratto da ΔP in modo da cambiarne il segno *da positivo a negativo*. Cioe', detto δP il valore assoluto del cambiamento infinitesimo di ΔP , dovra' essere:

$$\Delta P > 0 \quad \text{e} \quad \Delta P - \delta P < 0$$

Chiaramente, siccome δP e' infinitesimo, quanto sopra puo' avvenire se e solo se **anche** ΔP e' **infinitesimo** (se sottraggo una quantita' tendente a zero da una quantita' positiva finita, non potro' mai ottenere un risultato negativo!).

Quindi, il terzo criterio di reversibilita' e' il seguente: un processo e' reversibile se e solo se la sua driving force e' ad ogni istante di **intensita' infinitesima**.

Quindi, restando nel caso dell'espansione o compressione di un gas, il processo e' reversibile se e solo se in ciascun punto del percorso la pressione del gas e quella dell'ambiente differiscono al piu' di una quantita' infinitesima.

4. Un processo e' reversibile se e solo se e' possibile riportare il sistema allo stato iniziale causando nell'ambiente solo **modificazioni infinitesime**.

Questo e' forse il criterio piu' vicino al senso comune, secondo cui un processo reversibile e' un processo che puo' avvenire indifferentemente in un senso o nell'altro. Attenti, pero': qualsiasi processo puo' essere fatto avvenire (piu' o meno facilmente) in entrambi i suoi possibili versi; solo per i processi reversibili, tuttavia, cio' si puo' fare senza provocare *cambiamenti finiti* nell'ambiente.

Ritourneremo su questo punto fra poco (p. 34).

- Dai criteri di reversibilita' visti sopra, segue che l'assenza di attriti (in generale di effetti dissipativi) e' condizione necessaria affinche' un processo sia rever-

sibile: infatti, la presenza di attriti (finiti) implica che la driving force necessaria per far avvenire un processo sia finita, e questo disattende il criterio n.3 visto sopra.

Esempio: un gas che si espande in un cilindro con pistone, in cui si abbia attrito fra pistone e cilindro. Per far espandere il gas non e' sufficiente diminuire la pressione sul pistone di una quantita' infinitesima poiche', a causa dell'attrito (finito), il pistone non si muoverebbe. Invece, bisogna diminuire la pressione di una quantita' finita (tanto maggiore quanto maggiore e' l'attrito): ma allora il criterio n.3 non e' soddisfatto e il processo non e' reversibile.

- Oltre all'assenza di attriti, un'altra condizione necessaria affinche' un processo sia reversibile e' che esso avvenga in modo (infinitamente) lento. E' facile comprendere la necessita' di questa condizione. In ciascun punto di un processo reversibile il sistema si deve trovare sempre in (ovvero infinitamente vicino a) condizioni di equilibrio. Ma se il processo avvenisse ad una velocita' finita (cioe' non tendente a zero) allora, fra un punto e il successivo del processo, il sistema non avrebbe il tempo di raggiungere l'equilibrio e pertanto il processo non sarebbe piu' reversibile.
- I processi reversibili sono idealizzazioni, ma possono

essere approssimati in pratica molto bene, limitando il piu' possibile gli attriti e facendo avvenire le trasformazioni il piu' lentamente possibile.

Ad esempio, l'espansione di un gas racchiuso in un cilindro con pistone puo' essere fatta avvenire in modo praticamente reversibile se il pistone (che supponiamo privo di attrito) viene mantenuto nella posizione iniziale da un cumulo di sabbia. Allora, togliendo un solo granello di sabbia, la pressione diminuisce di una quantita' (a tutti gli effetti) infinitesima; grazie all'assenza di attriti, il gas si espande di una quantita' infinitesima e raggiunge un nuovo stato di equilibrio, che pero' dista da quello iniziale solo di una quantita' infinitesima. Dopo aver atteso che il sistema sia nuovamente in equilibrio, si toglie un secondo granello di sabbia: si compie quindi un altro step infinitesimo e cosi' via fino a che il gas ha compiuto l'intero processo di espansione. In ogni punto della traiettoria che descrive questo processo:

1. il gas si trova sempre in condizioni infinitamente vicine all'equilibrio
2. il processo puo' essere invertito ad ogni istante mediante un cambiamento infinitesimo della sua driving force: basta che invece di togliere un granello di sabbia, lo aggiungiamo e il gas verra' compresso (di una quantita' infinitesima) invece che espandersi

3. ad ogni istante la driving force e' sempre di intensita' infinitesima
4. il sistema puo' essere riportato allo stato iniziale senza che si abbiano modificazioni nell'ambiente: bastera' rimettere lentamente i granelli di sabbia sul pistone ad uno ad uno e si riporta l'universo (sistema e ambiente) esattamente al punto di partenza

Processi irreversibili

- Sono tutti i processi che non soddisfano i requisiti visti per i processi reversibili.

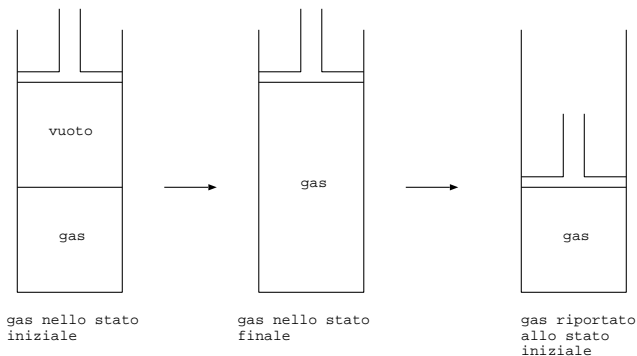
Durante un processo irreversibile il sistema attraversa stati di **non equilibrio** in cui le sue proprieta' variano nel tempo.

Per dirlo in altri termini: se "fotografassimo" il sistema ad un certo punto di un processo irreversibile e misurassimo le sue proprieta', troveremmo che i valori di tali proprieta' non sarebbero compatibili con uno stato di equilibrio.

- Riprendiamo l'esempio dell'espansione di un gas contenuto in un cilindro con pistone.

La trasformazione fra i due medesimi stati iniziale e finale del processo reversibile descritto prima (p. 30)

puo' essere fatta avvenire *irreversibilmente* nel modo seguente (guardate la figura)



Il gas e' confinato nel volume iniziale (lo stesso dell'esperimento condotto in modo reversibile) da un setto impermeabile al gas stesso; il pistone si trova invece gia' nella posizione corrispondente al volume *finale* e lo spazio libero fra il pistone ed il setto e' completamente vuoto.

Il processo viene iniziato togliendo il setto che confinava il gas al volume iniziale. Dovrebbe essere chiaro a tutti cio' che si osserva: il gas diffonde spontaneamente fino ad occupare omogeneamente tutto lo spazio disponibile.

Al termine di questo processo, il gas occupa un volume uguale al volume finale dell'esperimento reversibi-

le, tuttavia nessuno dei criteri di reversibilita' prima visti viene soddisfatto.

1. durante il processo il gas attraversa chiaramente degli stati di non equilibrio: ad esempio, durante la sua espansione turbolenta nella parte vuota del recipiente, la pressione da esso esercitata non ha neppure un valore definito
2. e' chiaramente impossibile invertire il verso del processo con un cambiamento infinitesimo della driving force, perche'...
3. ...la driving force e' chiaramente di intensita' finita: al momento della rimozione del setto, la pressione esercitata *dal* gas e' quella che il gas aveva inizialmente, mentre la pressione esercitata *sul* gas dall'ambiente e' nulla (perche' nella parte non occupata del recipiente era stato fatto il vuoto)
4. infine, se vogliamo riportare il gas nello stato iniziale, non abbiamo altra scelta che *abbassare il pistone* fino a ridurre il volume del gas al valore iniziale. In tal modo e' vero che il sistema e' stato riportato allo stato iniziale, ma cio' e' stato fatto provocando *una modificazione finita* nell'ambiente: la posizione del pistone e' infatti cambiata e l'ambiente ha perso una quantita'

finita di energia corrispondente alla perdita di energia potenziale gravitazionale del pistone

- Un punto fondamentale del processo irreversibile che abbiamo ora descritto consiste nel fatto che, quando il setto viene rimosso, il gas tende ad occupare il maggior volume reso disponibile in modo **spontaneo**. Ed e' proprio questa spontaneita' che rende il processo irreversibile: cioe' un gas tende *spontaneamente* ad occupare tutto il volume a sua disposizione, mentre mai fara' il contrario, cioe' mai si contrarra' per lasciare libera (vuota) una parte del volume da esso occupato. Se vogliamo confinare il gas in un volume minore, dobbiamo *forzarlo* e cio' comporta che nell'ambiente debba avvenire una qualche modificazione finita (come l'abbassamento del pistone visto sopra).

Questo e' un fatto del tutto generale: in tutte le trasformazioni che avvengono *spontaneamente* in natura, proprio a causa della loro spontaneita', e' impossibile riportare il sistema allo stato iniziale senza causare una modificazione **finita** nell'ambiente.

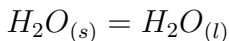
Per questo motivo:

tutti i processi spontanei (cioe' tutti i processi naturali) sono irreversibili

Processi chimici reversibili e irreversibili

- Mentre e' facile valutare (almeno in linea di principio) la reversibilita' o meno del processo di espansione di un gas, puo' essere meno immediato immaginare come un processo piu' propriamente chimico (una transizione di fase o una reazione chimica) possa avvenire reversibilmente o irreversibilmente. Eppure, anche i processi chimici possono essere fatti avvenire in condizioni molto vicine alla reversibilita' (ricordate che la reversibilita' completa non e' mai realizzabile in pratica) oppure in condizioni decisamente irreversibili.
- Un modo per far avvenire un processo chimico in modo praticamente reversibile e' quello di applicare ad ogni istante una driving force infinitesima.

Prendiamo l'esempio della fusione di un pezzo di ghiaccio. Supponiamo che un sistema sia costituito da una massa di ghiaccio a 0 C e 1 bar. In tali condizioni il sistema (il ghiaccio) e' in equilibrio termodinamico. Come possiamo realizzare il seguente processo chimico:



in modo (praticamente) *reversibile*?

Come detto sopra, bastera' *aumentare* la temperatura (a pressione costante) di una quantita' infinitesima: il ghiaccio iniziera' a fondere e si trasformerà in acqua liquida; ma, ad ogni istante di questo processo, il sistema (ghiaccio+acqua liquida) si trovera' sempre infinitamente vicino alle condizioni di equilibrio (che, come tutti dovrete sapere, sono 0 C e 1 bar).

Se invertiamo la driving force di una quantita' infinitesima (cioe' portiamo la temperatura di un infinitesimo al di sotto di 0 C) il processo si inverte, cioe' acqua liquida si trasforma in ghiaccio: ricordate che questo e' un altro dei criteri di reversibilita' visti precedentemente.

- Dovrebbe essere chiaro a questo punto che lo stesso processo puo' essere fatto avvenire in modo irreversibile aumentando la temperatura di una quantita' *finita* (il cambiamento di temperatura e' la driving force).

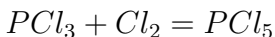
Se il pezzo di ghiaccio si trova in equilibrio a 0 C e 1 bar e la temperatura viene improvvisamente aumentata a 30 C, il ghiaccio fondera', ma questa volta in modo irreversibile.

Durante la fusione fatta avvenire in queste condizioni, il sistema si trova discosto di una quantita' *finita* da uno stato di equilibrio; se diminuiamo la tempe-

ratura di una quantità infinitesima, il processo *non* si inverte.

- Considerazioni analoghe si applicano anche alle reazioni chimiche.

Considerate la reazione:



Come si possono trasformare *reversibilmente* 1 mol di PCl_3 e 1 mol di Cl_2 in 1 mol di PCl_5 ?

Si parte da una miscela di equilibrio dei partecipanti alla reazione (torneremo in dettaglio sul trattamento termodinamico dell'equilibrio chimico, ma do' per scontato che tutti sappiate cosa intendo con "miscela di equilibrio"). Al sistema in condizioni di equilibrio facciamo delle aggiunte successive e *inifinitesime* di uno dei reagenti (e' indifferente quale): tutti dovete sapere che se aggiungiamo uno dei reagenti a una miscela di sostanze chimiche che possono interconvertirsi tramite una reazione e si trovano in condizioni di equilibrio, l'equilibrio si "sposta" producendo prodotti (torneremo su questo argomento a tempo debito).

Ad esempio, se alla miscela in equilibrio aggiungiamo una quantità infinitesima di PCl_3 , l'equilibrio si sposterà di un infinitesimo verso *destra* producendo una

quantita' infinitesima di PCl_5 (naturalmente, verra' consumata anche una corrispondente quantita' infinitesima di Cl_2). Durante questa operazione, il sistema si discosta dalle condizioni di equilibrio solamente di una quantita' tendente a zero. Se continuiamo a fare delle aggiunte infinitesime di PCl_3 , si avra' la corrispondente produzione di quantita' infinitesime di PCl_5 , *mentre il sistema si trova sempre infinitamente vicino alle condizioni di equilibrio*. Possiamo continuare cosi' fino a che si sara' prodotta 1 mol di PCl_5 . Naturalmente, se le aggiunte fossero veramente infinitesime, ce ne vorrebbe un numero infinito: tuttavia, questo ragionamento teorico vi dovrebbe far comprendere come questo processo potrebbe essere fatto avvenire nella pratica in condizioni *tendenti* alla reversibilita'.

Dovreste cercare di vedere il parallelismo fra quanto detto ora e il processo di espansione di un gas (praticamente) reversibile discusso a p. 30.

- Questo stesso processo puo' essere fatto avvenire in modo irreversibile semplicemente mescolando quantita' uguali e opportune (cioe' tali che, quando viene raggiunto l'equilibrio, si sia formata 1 mol di PCl_5) dei reagenti in assenza del prodotto.

E' chiaro che se nello stato iniziale il sistema e' costituito solo da PCl_3 e Cl_2 , mentre il prodotto PCl_5 e' assente, siamo ben lontani da una stato di equilibrio.

La reazione avra' luogo e i reagenti si consumano e il prodotto si forma; tuttavia, in ogni istante del processo il sistema sara' sempre discosto di una quantita' *finita* dalle condizioni di equilibrio (raggiungera' uno stato di equilibrio solo alla fine del processo).

- Per una reazione chimica, una misura della driving force e' la "distanza" dalle condizioni di equilibrio.

Come tutti dovete sapere, per la reazione presa come esempio, all'equilibrio deve valere:

$$\frac{[PCl_5]_{eq}}{[PCl_3]_{eq} [Cl_2]_{eq}} = K$$

Se mescoliamo quantita' arbitrarie dei tre partecipanti, sara' in generale:

$$\frac{[PCl_5]}{[PCl_3] [Cl_2]} = Q \neq K$$

Allora, la driving force del processo consistente nella reazione chimica sara' misurata dalla differenza:

$$Q - K$$

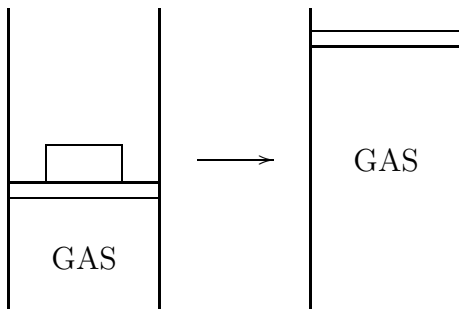
Tanto maggiore e' questa differenza (sia essa positiva o negativa) e tanto maggiore sara' il discostamento del sistema da una condizione di equilibrio.

Torneremo su questo argomento alla fine della parte di termodinamica.

Dal punto di vista dell'ambiente, i processi sono sempre reversibili

- L'ambiente ha massa e volume infiniti. Cio' fa' si' che qualsiasi trasferimento di energia (calore e/o lavoro) o massa, **dal punto di vista dell'ambiente**, possa essere sempre considerato reversibile, poiche', in seguito ad esso, l'ambiente non si discosta mai dal suo stato di equilibrio per piu' di una quantita' infinitesima.
- Illustriamo quanto detto con un esperimento.

Un gas si trova chiuso in un cilindro con pistone e il pistone e' mantenuto nella posizione di equilibrio da un peso:



Il peso viene tolto e il gas si espande fino a che il pistone raggiunge una nuova posizione di equilibrio. Dal punto di vista del gas (il sistema), questo processo e' irreversibile, perche' la driving force (la differenza fra la pressione esercitata dal gas e quella esercitata dall'ambiente immediatamente dopo che e' stato tolto il peso) e' finita (e non infinitesima). La pressione finale del gas differira' da quella iniziale di una quantita' finita (e lo stesso vale per tutte le altre variabili di stato del gas).

Dal punto di vista dell'ambiente, e' ancora vero che la driving force e' finita (perche' la differenza di pressione e' sempre la stessa), ma in questo caso la pressione finale *dell'ambiente* differisce solo di una quantita' infinitesima da quella iniziale. Provate a immaginare: al termine dell'espansione del gas la pressione *dell'ambiente* e' cambiata perche' il volume dell'ambiente e' diventato piu' piccolo (il gas si e' espanso a spese dell'ambiente, guardate la figura). Ma la variazione di volume (1L? 10L? 1000L?) va confrontata con il volume totale dell'ambiente, che e' il volume *dell'universo!!* Dovrebbe essere chiaro, che una (qualsiasi!) variazione *finita* del volume dell'universo sara' sempre trascurabile rispetto al suo volume totale (che e' infinito!). Ma allora, durante tutto il processo di espansione del gas, l'ambiente (cioe' l'universo) non si allontana mai per piu' di una quantita' infinite-

sima dal suo originario stato di equilibrio e quindi, dal suo punto di vista, il processo e' reversibile (o, si potrebbe anche dire, l'universo non compie alcun processo), nonostante la differenza di pressione che fa espandere il gas sia finita.

- In piu' occasioni faremo uso del fatto che qualsiasi processo considerato dal punto di vista dell'ambiente e' sempre reversibile.

La temperatura e il “principio zero”

- E' un fatto sperimentale che esista una proprieta' dei sistemi che possiamo (inizialmente) definire “caldezza” e di cui possiamo renderci conto attraverso il senso del tatto.
- Due sistemi con diverso grado di caldezza posti a contatto diretto e in assenza di qualsiasi tipo di movimento (ad esempio una parete mobile) possono cio' non di meno influenzarsi reciprocamente e subire un cambiamento di stato. La causa e' uno scambio di energia sotto forma di calore.
- Quando le proprieta' fisiche dei due sistemi in tali condizioni smettono di variare col tempo, allora diciamo che i due sistemi hanno raggiunto l'**equilibrio termico**

- Affinche' due sistemi possano influenzarsi come detto sopra, bisogna che le pareti che li dividono permettano il flusso di calore. Pareti di questo tipo si dicono **diatermiche** o **non adiabatiche**.

Esistono anche pareti che non consentono lo scambio di calore fra due sistemi: tali pareti si dicono **adiabatiche**.

- La **temperatura** e' la proprieta' fisica che determina le condizioni per l'**equilibrio termico**: se due sistemi posti a contatto tramite pareti diatermiche e rigide (non mobili) sono in equilibrio termico, allora hanno la stessa temperatura; se dell'energia (calore) fluisce dal sistema 1 al sistema 2, allora il sistema 1 ha una temperatura maggiore del sistema 2; se dell'energia (calore) fluisce dal sistema 2 al sistema 1, allora il sistema 1 ha una temperatura minore del sistema 2.
- Cio' che consente di misurare la temperatura e' il cosiddetto **principio zero della termodinamica**:

Se un corpo A e' in equilibrio termico con un corpo B e questo e' a sua volta in equilibrio termico con un terzo corpo C , allora anche il corpo A e' in equilibrio termico con il corpo C

Si tratta in pratica di una proprieta' transitiva.

- Perche' il principio zero consente di misurare la temperatura?

Supponiamo che il corpo B sia un capillare di vetro contenente un liquido (ad esempio mercurio) che si dilata notevolmente al variare della sua "caldezza". Il dispositivo viene detto **termometro**.

Allora, se posto in contatto con un corpo A il mercurio del capillare raggiunge una certa lunghezza e la stessa lunghezza viene raggiunta quando il capillare viene posto in contatto con un corpo C :

⇒ possiamo dire che A e C hanno la medesima temperatura

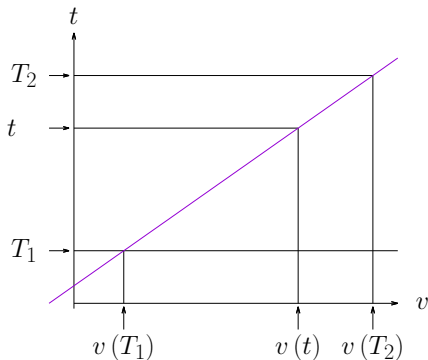
⇒ possiamo prendere come **misura** di tale temperatura la lunghezza della colonna di mercurio

- Naturalmente questa definizione semplicistica della misura della temperatura non puo' essere soddisfacente, perche' il valore numerico della temperatura dipenderebbe dalla cosiddetta **proprieta' termometrica** utilizzata. Nell'esempio fatto sopra sfruttiamo come proprieta' termometrica la dilatazione del mercurio in un capillare e prendiamo come misura della temperatura l'altezza della colonnina: il numero che assegnamo alla temperatura (lasciando

perdere per ora il problema delle unita' di misura) sara' quindi dell'ordine delle decine (ad esempio 15.4 o 53.5); se pero' per misurare la temperatura **degli stessi sistemi** prendessimo come termometro un conduttore elettrico e come proprieta' termometrica la sua resistenza (una grandezza che dipende anch'essa dalla temperatura), il valore numerico che associeremmo **alla stessa temperatura** sarebbe quello della resistenza (ad esempio 3245.7) e quindi diverso dal valore numerico ottenuto col termometro a mercurio.

- Un modo meno arbitrario per definire la misura della temperatura e' il seguente:
 - ⇒ si sceglie un primo sistema di riferimento che abbia sempre la stessa temperatura e si assegna un valore arbitrario a tale temperatura
 - ⇒ si fa lo stesso con un secondo sistema di riferimento che abbia una temperatura perfettamente riproducibile, ma diversa da quella del primo
 - ⇒ a questo punto, qualsiasi termometro puo' venire tarato utilizzando i due sistemi di riferimento e assumendo che la proprieta' termometrica **vari linearmente** con la temperatura:

- detto $v(T_1)$ il valore della proprietà termometrica quando il termometro è in equilibrio termico con il primo sistema di riferimento a cui è stata assegnata la temperatura di valore T_1 e $v(T_2)$ il valore della proprietà termometrica quando il termometro è in equilibrio termico con il secondo sistema di riferimento a cui è stata assegnata la temperatura di valore T_2 si ha:



e quindi si può assegnare sempre lo stesso numero alla stessa temperatura, indipendentemente dal termometro utilizzato (purché questo sia stato opportunamente tarato, cioè se ne siano determinati i valori $v(T_1)$ e $v(T_2)$); infatti, per la generica temperatura t cui corrisponde il valore della proprietà termometrica $v(t)$, si ha:

$$\frac{T_2 - T_1}{v(T_2) - v(T_1)} = \frac{t - T_1}{v(t) - v(T_1)}$$

$$t - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{v(T_2) - v(T_1)} (v(t) - v(T_1))$$

$$t = \frac{T_2 - T_1}{v(T_2) - v(T_1)} (v(t) - v(T_1)) + T_1$$

e quindi conoscendo T_1 , T_2 , $v(T_1)$ e $v(T_2)$ e misurando $v(t)$, si ottiene il valore numerico (unico) per la temperatura generica t .

- A seconda dei sistemi presi come riferimento, si sono storicamente originate diverse **scale termometriche**.
- Nella scala **Celsius**, si assegna arbitrariamente il valore 0 C alla temperatura del sistema costituito da acqua liquida e ghiaccio in equilibrio alla pressione di 1 atm (il cosiddetto “punto di fusione normale”) e 100 C a quella del sistema costituito da acqua liquida e vapore in equilibrio alla stessa pressione (il cosiddetto “punto di ebollizione normale”). In tal modo, nel caso della scala Celsius l’espressione generale scritta sopra diventa:

$$t = \frac{100 - 0}{v(100) - v(0)} (v(t) - v(0)) + 0$$

$$t = \frac{100}{v(100) - v(0)} (v(t) - v(0))$$

- In realta', il procedimento ora descritto **continua a dipendere** (anche se non in modo marcato) dalla sostanza e dalla proprieta' termometrica utilizzata, e cio' essenzialmente perche' in generale le proprieta' termometriche **non variano linearmente** con la temperatura. Per questo motivo, la temperatura misurata in questo modo viene spesso detta **temperatura empirica**.
- Esiste tuttavia la possibilita' (grazie al secondo principio della termodinamica che faremo piu' avanti) di definire la temperatura in modo totalmente indipendente dalle proprieta' di qualsiasi sostanza: la temperatura definita in questo modo viene detta **temperatura assoluta**. Essa viene misurata in gradi **Kelvin** e ha un valore minimo pari a 0 K .
- La scala assoluta e quella Celsius sono in relazione tramite:

$$K = C + 273.15$$

dove K e' la temperatura assoluta e C quella Celsius.

I gas

- Lo stato di aggregazione della materia piu' facile da trattare in termodinamica e' quello gassoso.
- Cio' e' dovuto essenzialmente al fatto che nei gas le interazioni intermolecolari sono ridotte al minimo. Per la maggior parte del tempo, le molecole di un gas viaggiano nel vuoto senza incontrarsi (e quindi interagire).
- Come abbiamo gia' detto, un gas (costituito da un solo tipo di molecole) e' un tipico sistema semplice e quindi il suo stato termodinamico e' completamente determinato quando se ne fissino la temperatura, la pressione (due variabili intensive) e la quantita' (espressa per esempio dal numero di moli, una variabile estensiva). Tutte le altre proprieta' del gas, ad esempio il volume da esso occupato, vengono automaticamente fissate ad uno e un solo valore:

$$V = V(T, P, n)$$

La pressione

- Data una forza \vec{F}_N che agisce uniformemente in direzione normale ad una superficie piana di area A , si

definisce **pressione** agente sulla superficie il modulo della forza per unita' di area, cioe':

$$P = \frac{|\vec{F}_N|}{A}$$

La pressione e' una grandezza scalare.

- La pressione puo' essere molto grande (o molto piccola) sia se la forza e' molto grande (o piccola) sia se l'area della superficie su cui la forza agisce e' molto piccola (o grande).
- L'unita' di misura SI della pressione e' il *Pascal*, simbolo *Pa*:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pa} &= 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ &= 1 \frac{\frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}}{\text{m}^2} \\ &= 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \end{aligned}$$

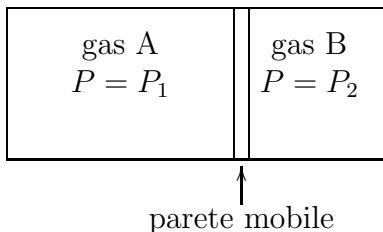
- Il *Pa* e' un'unita' di misura piuttosto "piccola". Per questo sono usate spesso altre unita' piu' "comode":

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} (\approx 1 \text{ bar})$$

- La pressione di 1 *bar* e' definita come **pressione standard** e la incontreremo spesso piu' avanti. Il simbolo usato di solito per la pressione standard e' P^\ominus .
- Un gas racchiuso in un recipiente in condizioni di equilibrio termodinamico esercita sulle pareti di quest'ultimo una pressione (uguale in tutti i punti delle pareti) che e' dovuta agli urti incessanti delle molecole.
- La pressione determina le condizioni per l'**equilibrio meccanico**.

Due gas in due recipienti separati da una parete scorrevole sono in equilibrio meccanico (cioe' la parete scorrevole non si muove) se e solo se le loro pressioni sono uguali:



$P_1 > P_2 \Rightarrow$ la parete mobile si muove verso destra

$P_1 < P_2 \Rightarrow$ la parete mobile si muove verso sinistra

$P_1 = P_2 \Rightarrow$ la parete mobile non si muove: equilibrio

Il gas ideale

- Si trova sperimentalmente che tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo quando la loro pressione sia sufficientemente bassa.
- La ragione molecolare di cio' e' che, a pressione sufficientemente bassa, il numero di molecole di gas e' molto piccolo in rapporto al volume del recipiente e quindi:
 1. il volume occupato dalle molecole del gas diviene trascurabile in confronto a quello del recipiente \Rightarrow le molecole di gas possono essere considerate puntiformi
 2. le molecole di gas si incontrano molto raramente \Rightarrow si possono trascurare le interazioni intermolecolari

Ora: cio' che differenzia un gas da un altro e' proprio la natura delle molecole che lo costituiscono; tale

natura determina in modo univoco sia le dimensioni che le interazioni (inter) molecolari. Non dovrebbe quindi stupire che, in condizioni per cui le dimensioni molecolari e le interazioni fra le molecole diventano quasi completamente trascurabili, anche l'individualità di gas diversi venga perduta e tutti i gas tendano a comportarsi in modo identico.

- Il comportamento a cui tutti i gas tendono al tendere a zero della pressione definisce un modello idealizzato di gas in cui:
 - le particelle sono puntiformi (cioè hanno volume nullo)
 - le particelle non interagiscono fra loro (se non in seguito ad urti perfettamente elastici)

Tale modello di gas viene chiamato “**gas ideale**” o “**gas perfetto**”.

- Il comportamento dei gas a basse pressioni è descritto fondamentalmente da tre leggi limite, osservate sperimentalmente già alcuni secoli fa:
 - A temperatura e numero di moli costanti il volume di un gas è inversamente proporzionale alla sua pressione:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (n, T \text{ costanti})$$

- A pressione e numero di moli costanti il volume di un gas e' direttamente proporzionale alla sua temperatura:

$$V \propto T \quad (n, P \text{ costanti})$$

- A pressione e temperatura costanti il volume di un gas e' direttamente proporzionale al suo numero di moli:

$$V \propto n \quad (P, T \text{ costanti})$$

- Queste tre leggi limite possono essere combinate in un'unica legge, nota come la **legge del gas ideale**:

$$PV = nRT$$

dove R e' una costante detta **costante universale dei gas**. Le dimensioni di R si ricavano da:

$$R = \frac{PV}{nT}$$
$$[R] = \frac{\text{pressione} \times \text{volume}}{\text{moli} \times \text{temperatura}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\frac{\text{forza}}{\text{area}} \times \text{volume}}{\text{moli} \times \text{temperatura}} \\
&= \frac{\text{forza} \times \text{lunghezza}}{\text{moli} \times \text{temperatura}} \\
&= \frac{\text{energia}}{\text{moli} \times \text{temperatura}}
\end{aligned}$$

Il valore di R nelle unita' di misura piu' comuni e':

$$\begin{aligned}
R &= 8.314 \frac{J}{mol K} \\
&= 8.206 \times 10^{-2} \frac{L atm}{mol K}
\end{aligned}$$

- La legge del gas ideale e' estremamente utile perche', pur essendo una legge limite, e' seguita molto bene dalla maggior parte dei gas in condizioni ordinarie.
- Un'espressione equivalente della legge del gas ideale che connette fra loro i valori di P, V, T di una quantita' fissa di gas in due stati di equilibrio distinti 1 e 2 e':

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Questa espressione e' comoda per ricavare il valore di una variabile se si conoscono tutte le altre.

Pressione parziale

- Per una miscela di gas qualunque (cioe' non necessariamente ideali), definiamo la **pressione parziale** del componente i nel modo seguente:

$$P_i = x_i P$$

dove x_i e' la frazione molare:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

- La pressione parziale costituisce un modo semplice di ripartire la pressione totale di una miscela di gas fra i suoi singoli componenti. Infatti, la pressione totale di una miscela e' la somma delle pressioni parziali dei suoi componenti:

$$\sum_i P_i = \sum_i (x_i P)$$

$$\begin{aligned}
 &= P \sum_i x_i \\
 &= P \quad (\text{perche' } \sum_i x_i = 1)
 \end{aligned}$$

- Per miscele di gas **ideali**:

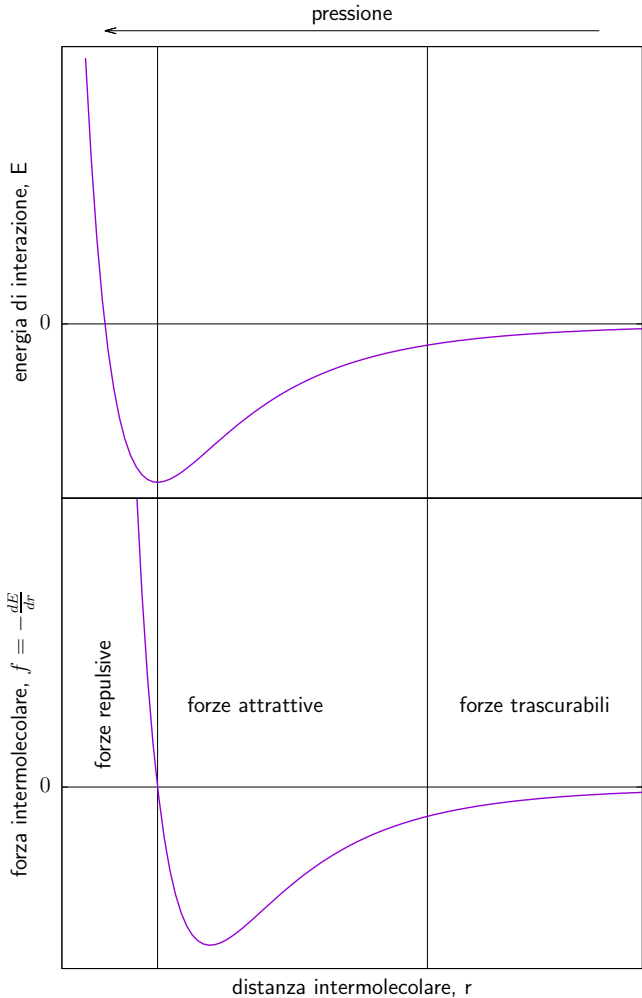
$$\begin{aligned}
 P_i &= x_i P \\
 &= \frac{n_i}{\sum_j n_j} P \\
 &= \frac{P}{\sum_j n_j} n_i \\
 &= n_i \frac{RT}{V} \quad (\text{qui si sfrutta l'idealita'})
 \end{aligned}$$

da cui segue una possibile interpretazione fisica della pressione parziale:

per una miscela di gas ideali, la pressione parziale del componente i e' la pressione che tale componente eserciterebbe se, **da solo**, occupasse l'intero volume della miscela alla stessa temperatura.

I gas reali

- Il gas ideale e' un modello astratto. Le particelle che lo costituiscono presentano due caratteristiche essenziali:
 1. sono puntiformi, cioe' non occupano spazio (pur avendo una massa non nulla)
 2. non interagiscono fra loro, nel senso che le forze intermolecolari sono assenti. Quindi hanno solo energia cinetica, mentre la loro energia potenziale e' nulla (in questo contesto, per "energia potenziale" intendiamo quella derivante dalle interazioni intermolecolari, che, come illustrato piu' sotto, possono essere attrattive o repulsive; assumiamo invece che l'energia potenziale delle molecole derivante dal campo gravitazionale terrestre sia trascurabile).
- Il comportamento dei gas reali si discosta da quello del gas ideale quando vengono meno una o entrambe le caratteristiche su citate, e puo' essere posto in relazione con la distanza media fra le molecole.
- In generale, il profilo dell'energia di interazione fra due molecole di un gas in funzione della loro distanza ha l'andamento mostrato nella parte superiore della figura seguente:



La forza che si esercita fra le due molecole e' la derivata, cambiata di segno, della curva che rappresenta

l'energia potenziale di interazione:

$$f = -\frac{dE}{dr}$$

ed e' rappresentata nel grafico inferiore della figura.

- Dalla figura si puo' osservare che, quando la distanza intermolecolare e' molto grande, le due molecole interagiscono debolmente in modo attrattivo (cioe': sia l'energia di interazione che la forza sono negative e il modulo della forza, $|f|$, e' piccolo). Al diminuire della distanza intermolecolare, l'energia potenziale di interazione diventa sempre piu' negativa e la forza, corrispondentemente, sempre piu' attrattiva. A una certa separazione intermolecolare (che corrisponde approssimativamente alla lunghezza del diametro molecolare) l'energia potenziale raggiunge un minimo in cui la forza si annulla $f = -dE/dr = 0$: in tali condizioni il sistema delle due molecole considerate si trova in equilibrio (meccanico); cioe' a tale distanza intermolecolare le due molecole non tendono ne' ad attrarsi ne' a respingersi. Per distanze intermolecolari piu' piccole della distanza di equilibrio l'energia cresce rapidamente e la forza diventa violentemente repulsiva ($f = -dE/dr \gg 0$): in tali condizioni, le due molecole interagenti stanno cercando di "intercompenetrarsi", da cui la repulsione molto intensa.

- La distanza media intermolecolare in un campione di gas dipende chiaramente dalla sua pressione: maggiore pressione corrisponde a distanza intermolecolare media minore. Quindi, nei due grafici visti prima, l'andamento discusso in funzione della distanza intermolecolare viene invertito quando consideriamo come variabile la pressione del gas (guardate l'asse della pressione tracciato in alto nella figura).
- Allora:
 - a pressioni molto basse, la distanza intermolecolare media è molto grande (in pratica superiore a pochi diametri molecolari): in queste condizioni sia il volume molecolare che le forze intermolecolari sono trascurabili (guardate le figure) e il gas si comporta in modo ideale
 - a pressioni moderatamente elevate la distanza intermolecolare è piccola (ma \geq della distanza di equilibrio, diciamo maggiore di un diametro molecolare): allora le forze intermolecolari si fanno sentire ($f = -dE/dr < 0$ e non piccola) ed hanno carattere **attrattivo**. In tali condizioni il gas si discosta dal comportamento ideale e, in generale, è più facilmente compressibile del gas ideale; cioè, a parità di temperatura, pressione e numero di moli, il volume occupato dal gas reale è **minore** di quello che occupa-

rebbe un gas ideale. Ovviamente, la maggiore compressibilità del gas reale è dovuta proprio alle forze attrattive (assenti nel gas ideale, le cui molecole, per definizione, non interagiscono): a parità del resto, per una data pressione esterna applicata, il gas reale occupa un volume *minore* del gas ideale perché le molecole del primo tendono a stare “più vicine” a causa delle forze attrattive, che sono assenti nel secondo.

- a pressioni molto elevate la distanza intermolecolare diventa inferiore alla distanza di equilibrio: allora le forze intermolecolari sono intense e **repulsive** ($f = -dE/dr \gg 0$). In tali condizioni il gas si discosta dal comportamento ideale e, in generale, è più difficilmente compressibile del gas ideale; cioè, a parità di temperatura, pressione e numero di moli, il volume occupato dal gas reale è **maggiore** di quello che occuperebbe un gas ideale.
- Il comportamento dei gas reali viene di solito descritto con delle versioni “corrette” dell’equazione di stato del gas ideale. Le correzioni contengono normalmente dei parametri empirici legati alla natura del particolare gas considerato e spesso dipendono dalla pressione e/o dalla temperatura.

- Un'equazione di stato per gas reali molto usata e' quella basata sul cosiddetto **fattore di compressione** Z . Il fattore di compressione e' definito come il rapporto fra il volume molare ($V_m = V/n$) del gas reale e quello V_m° che un gas ideale avrebbe alla stessa pressione e temperatura:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ}$$

L'equazione si ricava molto semplicemente.

La legge del gas ideale riscritta in termini del volume molare e':

$$\begin{aligned} PV^\circ &= nRT \\ P \left(\frac{V^\circ}{n} \right) &= RT \\ PV_m^\circ &= RT \end{aligned}$$

Chiaramente, per un gas reale alla stessa temperatura e pressione, il volume molare V_m e' diverso da quello del gas ideale e quindi si ha:

$$PV_m \neq RT$$

Tuttavia, si puo' ottenere un'equazione di stato per il gas reale molto simile a quella del gas ideale introducendo il volume molare del gas reale grazie alla definizione del fattore di compressione:

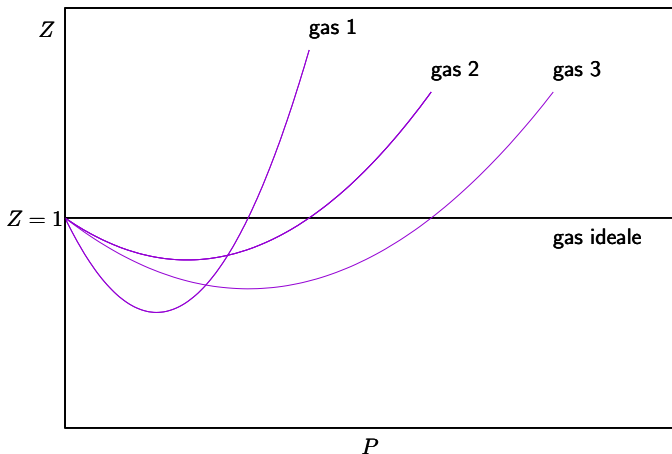
$$\begin{aligned} PV_m^\circ &= RT \\ P \left(\frac{V_m}{Z} \right) &= RT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} PV_m &= ZRT \\ PV &= ZnRT \end{aligned}$$

L'utilita' di questa relazione sta' nel fatto che la sua forma analitica e' molto simile a quella dell'equazione del gas ideale e quindi ne mantiene tutti i vantaggi dovuti alla sua semplicita'.

Naturalmente, il "prezzo da pagare" e' che Z varia con la pressione e la temperatura, oltre che, ovviamente, con la natura del gas considerato.

L'andamento di Z in funzione della pressione a temperatura costante e' normalmente quello mostrato in questa figura (le tre curve si riferiscono a tre diversi gas reali, ad esempio potrebbe trattarsi di CH_4 , C_2H_4 e CO_2):



Per il gas ideale si ha, ovviamente: $Z = 1$ ad ogni pressione.

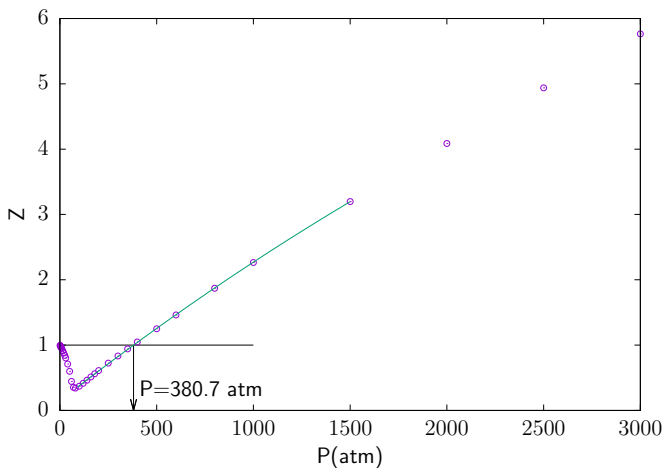
Per i gas reali, in base a quanto detto prima (guardate la figura precedente), si ha solitamente:

- $Z \rightarrow 1$ per $P \rightarrow 0$ (distanze intermolecolari grandi \Rightarrow comportamento praticamente ideale)

- $Z < 1$ per pressioni moderatamente elevate (forze intermolecolari attrattive, gas reale piu' compressibile del gas ideale: $V_m < V_m^\circ$)
 - $Z > 1$ per pressioni decisamente elevate (forze intermolecolari repulsive, gas reale meno compressibile del gas ideale: $V_m > V_m^\circ$)
- Come potete vedere dall'andamento di Z in funzione di P a T costante, per un dato gas esiste un valore di pressione (diverso da 0) per cui si ha $Z = 1$: per tale valore di pressione la forza di interazione fra le molecole del gas e' nulla e il gas si comporta in modo ideale. Nel grafico della forza di interazione in funzione della distanza intermolecolare (o, equivalentemente, della pressione) (p. 59) il punto in cui si ha $Z = 1$ deve ovviamente corrispondere al punto in cui la forza intermolecolare si annulla, ovvero al punto in cui l'energia potenziale di interazione e' minima.
 - Possiamo verificare quanto detto al punto precedente per il caso reale del gas Ar .

L'andamento sperimentale del fattore di compressione dell' Ar in funzione della pressione a 160 K e' mostrato nella figura ^[1]:

[1] W.J. Little. Tables of Thermodynamic Properties of Argon from 100 to 3000 K. AEDC, TDR / ARNOLD ENGINEERING DEVELOPMENT CENTER. Arnold Engineering Development Center, Air Force Systems Command, U.S. Air Force, 1964.



Fittando l'andamento sperimentale nella regione in cui il fattore di compressione interseca la retta orizzontale $Z = 1$ con un polinomio di grado 2, si può ricavare la pressione per cui $Z = 1$:

$$Z = 1 \Leftrightarrow P = 380.7 \text{ atm}$$

Per tale pressione (a 160 K) il comportamento dell'*Ar* è ideale (perché $Z = 1$).

Ci aspettiamo quindi che in tali condizioni le forze di interazione fra gli atomi di *Ar* in fase gassosa siano nulle.

Possiamo verificare questa affermazione nel modo seguente.

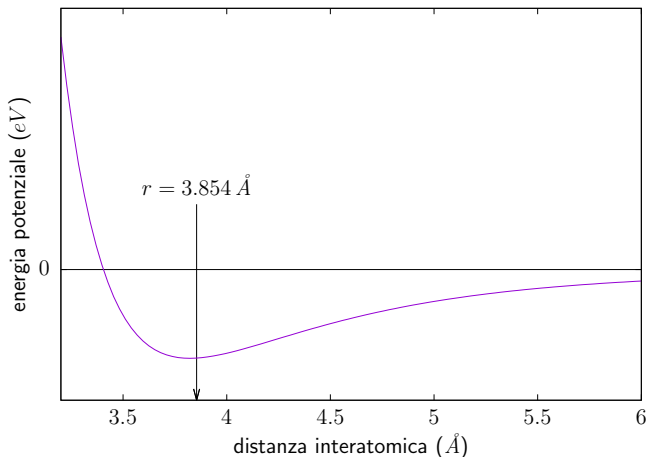
La distanza media fra gli atomi di Ar a $P = 380.7$ atm e $T = 160$ K si puo' ricavare dall'equazione di stato del gas ideale (che possiamo applicare per ipotesi):

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ \frac{V}{n} &= \frac{RT}{P} \end{aligned}$$

Ora: V/n e' il volume per mole di atomi di Ar . Dividendo per il numero di Avogadro otteniamo il volume per atomo. Assumendo che tale volume sia di forma cubica, la sua radice cubica ci da' il lato del cubo, che rappresenta anche la distanza media \bar{d} fra due atomi di Ar in 2 cubetti adiacenti. In definitiva:

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \sqrt[3]{\frac{1}{N_o} \frac{V}{n}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{RT}{N_o P}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{0.082057 \times 160}{6.022 \times 10^{23} \times 380.7}} \\ &= 3.854 \times 10^{-9} \text{ dm} \\ &= 3.854 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Possiamo verificare che il valore per la distanza media così ottenuto corrisponde al minimo della curva sperimentale che rappresenta l'energia di interazione fra due atomi di Ar in funzione della distanza [1]:



- Un'altra equazione di stato per gas reali particolarmente famosa è l'equazione di Van der Waals:

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

[1] J.A. White. Lennard-jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations. J.Chem.Phys., 111(20):9352–9356, 1999.

dove i parametri a e b vanno determinati sperimentalmente per ciascun gas, ma sono indipendenti da P, V, T .

- L'equazione di Van der Waals e' suscettibile di un'interpretazione semplice nel modo seguente.

Se il gas fosse ideale, il prodotto della sua pressione per il suo volume sarebbe uguale a nRT . Tuttavia, a causa della non idealita', si ha:

$$PV \neq nRT$$

Allora, nell'equazione di Van der Waals, i valori di pressione e volume "reali" (P e V) vengono "corretti" per farli diventare uguali a quelli che un gas ideale "vedrebbe" a parita' di condizioni, cioe' per lo stesso numero di moli n e la stessa temperatura T .

- Il volume geometrico V occupato da un gas reale "non e' ideale" perche' le molecole del gas reale, non essendo puntiformi, occupano un volume finito. Il volume V_{corretto} che vedrebbe un gas ideale nelle stesse condizioni e' quindi *minore* di V perche' il volume occupato dalle molecole (non puntiformi) del gas reale e' a tutti gli effetti inaccessibile. La correzione di Van der Waals al volume geometrico del gas reale e' quindi:

$$V_{\text{corretto}} = V - Nv$$

dove N e' il numero totale di molecole del gas reale e v e' il volume occupato da una singola molecola. Introducendo il numero di moli n e il numero di Avogadro \mathcal{N}° si ha:

$$\begin{aligned} V_{\text{corretto}} &= V - Nv \\ &= V - n\mathcal{N}^\circ v \end{aligned}$$

da cui si vede che il parametro b dell'equazione di Van der Waals e' dato da:

$$b = \mathcal{N}^\circ v$$

e puo' quindi essere interpretato come il volume occupato da una mole delle molecole del gas reale.

- Per pressioni da basse a moderatamente elevate (per cui le molecole del gas si attraggono) la pressione esercitata dal gas reale e' minore di quella che eserciterebbe un gas ideale nelle stesse condizioni, a causa delle forze attrattive che si esercitano fra le molecole del gas reale. Da qui, la correzione: $+a(n/V)^2$ introdotta nell'equazione di Van der Waals.

Il fatto che questa correzione sia proporzionale al quadrato della concentrazione (n/V) si spiega nel modo seguente. Il gas reale esercita una minor pressione perché ogni singola molecola in prossimità di una parete del recipiente viene “trattenuta”, a causa delle forze attrattive, da quelle che si trovano nelle zone più interne. Questo effetto sulla singola molecola deve essere proporzionale alla concentrazione di molecole (maggiore è questa concentrazione, e maggiore il numero di molecole che ne attirano una verso il centro del recipiente). La correzione totale sarà data dalla correzione per una singola molecola moltiplicata per il numero totale di molecole che si trovano adiacenti alle pareti. Ma questo numero totale è a sua volta proporzionale alla concentrazione, per cui il risultato è una proporzionalità al quadrato della concentrazione.

In simboli, detta c_{singola} la correzione da applicare a ogni singola molecola, n_{pareti} il numero totale di molecole prossime alle pareti e c_{totale} la correzione totale, si avrà:

$$\begin{aligned}c_{\text{totale}} &= c_{\text{singola}} \times n_{\text{pareti}} \\c_{\text{singola}} &= a' \frac{n}{V} \\n_{\text{pareti}} &= a'' \frac{n}{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_{\text{totale}} &= a' \frac{n}{V} a'' \frac{n}{V} \\
 &= a \left(\frac{n}{V} \right)^2
 \end{aligned}$$

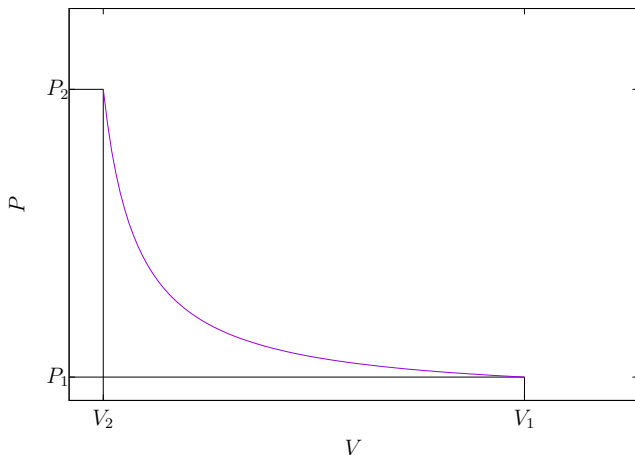
con $a = a' a''$

La condensazione e il punto critico

- Una dimostrazione spettacolare di quanto le forze intermolecolari, assenti nel gas ideale, ma presenti nei gas reali, possano diventare importanti e' fornita dalla compressione isoterma di un gas reale.
- La compressione isoterma di una massa fissata di gas ideale, compiuta reversibilmente in modo tale che il gas sia sempre in equilibrio e quindi l'equazione del gas ideale sia applicabile in ogni punto della traiettoria, si puo' rappresentare sul piano PV (n e T sono costanti). La traiettoria seguita dal gas ideale e' descritta dall'equazione:

$$PV = nRT = \text{costante}$$

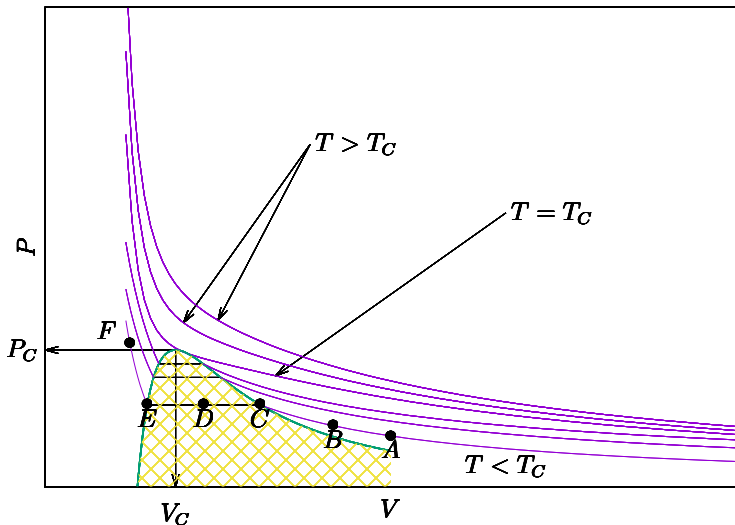
il cui grafico e' un'iperbole sul piano PV :



- La compressione isoterma procede diversamente per un gas reale. Quando il volume in cui e' confinato un gas reale viene ridotto a valori sufficientemente piccoli, il gas normalmente **condensa**, cioe' si ha una **transizione di stato** gas/liquido.
- La spiegazione molecolare di cio' e' la seguente. Come vedremo in seguito, l'energia cinetica delle molecole di un gas dipende *solo* dalla temperatura: in particolare, essa e' indipendente dalla distanza intermolecolare. D'altro canto, come abbiamo gia' visto (pag. 57), l'energia (e la forza) di interazione fra le molecole dipende dalla distanza intermolecolare e aumenta al diminuire di essa (nel range di distanze

intermolecolari non troppo piccole). Allora, se il volume di un gas viene ridotto a temperatura costante, l'energia cinetica delle molecole non cambia, mentre le forze di attrazione fra le molecole aumentano (perché la distanza intermolecolare diminuisce). Ne segue che, quando il volume si riduce sufficientemente, le forze attrattive prendono il sopravvento e le molecole restano reciprocamente prigioniere dei rispettivi campi di forza, provocando così il passaggio dallo stato gassoso a quello liquido.

- La figura qui sotto mostra una serie di isoterme per un gas reale nel piano PV che potrebbero essere realizzate racchiudendo il gas in un cilindro dotato di un pistone scorrevole. Descriviamo cosa succede lungo il percorso $ABCDEF$ mostrato.



- Nel tratto ABC il gas viene compresso: il volume diminuisce e la pressione aumenta *approssimativamente* in accordo con l'andamento iperbolico del gas ideale. Man mano che ci si avvicina al punto C le molecole interagiscono fra loro sempre più intensamente e quindi il comportamento si discosta sempre più da quello ideale.
- Al punto C il gas comincia a condensare: il cilindro ora contiene una fase liquida in equilibrio con la fase gassosa. Naturalmente, le condizioni di temperatura, volume e pressione a cui ciò avviene dipendono dalla

natura del gas usato (cioe' se si tratta di idrogeno, ammoniaca, CO_2 etc.)

- Nel tratto CDE , alla diminuzione di volume (ottenuta abbassando il pistone) **non** corrisponde un aumento di pressione. Invece, la pressione resta costante. Cio' perche' la diminuzione del volume viene continuamente compensata dalla condensazione. La pressione costante della fase gassosa in equilibrio con la fase liquida alla temperatura dell'isoterma e' detta **tensione di vapore**.
- In E tutto il gas e' condensato. Il pistone si trova a contatto della (unica) fase liquida
- Nel tratto EF stiamo comprimendo *un liquido* e quindi la pressione si impenna molto piu' ripidamente che nel tratto precedente la condensazione. Per ridurre il volume anche solo di poco, bisogna esercitare una pressione molto elevata.
- Nella figura sono mostrate altre isoterme a temperatura via via crescente. Man mano che la temperatura cresce, la condensazione inizia a volumi sempre minori (perche' l'energia cinetica delle molecole e' maggiore a temperatura maggiore e quindi la distanza intermolecolare deve diventare piu' piccola affinche' le forze di attrazione riescano a vincere la tendenza delle molecole a muoversi liberamente) e il processo

si conclude in un intervallo di volume sempre minore (il volume a cui si conclude la condensazione e' maggiore a temperatura maggiore semplicemente perche' il volume occupato dalla fase liquida quando tutto il gas e' condensato e' maggiore). I punti di inizio e fine condensazione giacciono su una curva a campana (la curva evidenziata con il pattern nella figura).

- Ad una temperatura speciale, detta **temperatura critica**, T_C , i volumi di inizio e fine condensazione si riducono ad un unico punto (vedere figura) che viene detto **punto critico**. I corrispondenti valori del volume e della pressione vengono detti, rispettivamente, **volume critico**, V_C e **pressione critica**, P_C .
- Nelle isoterme a temperatura maggiore di T_C , il gas non condensa piu', neppure a pressioni molto elevate. Il sistema non diventa mai bifasico. La spiegazione molecolare e' che, anche se le molecole vengono costrette a stare molto vicine, la loro energia cinetica (legata alla temperatura, come vedremo) e' troppo elevata affinche' le forze intermolecolari possano imprigionarle e si abbia quindi la condensazione.
- L'unica fase che si ha per $T > T_C$ e' a rigori un gas, perche' occupa uniformemente tutto il volume a disposizione. Tuttavia, la densita' di questo "gas" puo' essere molto maggiore di quella dei gas in condizioni

ordinarie. Per questo motivo, si usa preferibilmente la definizione di **fluido supercritico**.

Atkins, capitolo 2

Il primo principio della termodinamica

- Il primo principio della termodinamica e' una versione per sistemi termodinamici del piu' generale principio di conservazione dell'energia.

Noi enunceremo il primo principio per **sistemi chiusi** e tali che le uniche forme di energia che possono scambiare con l'ambiente siano **calore e lavoro**.

Assumeremo, quindi, che tanto l'energia potenziale quanto l'energia cinetica del sistema considerato come un tutto unico non cambino oppure cambino solo in modo trascurabile.

- Nel compiere una trasformazione fra uno stato di equilibrio iniziale e uno stato di equilibrio finale, un sistema del tipo descritto sopra puo' assorbire e/o cedere energia all'ambiente in forma di calore e/o lavoro.

Molto spesso si trova sperimentalmente che il bilancio fra l'energia assorbita e quella ceduta durante il processo **non sia in parita'**.

Piu' in particolare possono verificarsi tutti i casi possibili:

- ⇒ nel sistema entra più energia di quanta ne esce
- ⇒ nel sistema entra ed esce la stessa quantità di energia
- ⇒ nel sistema entra meno energia di quanta ne esce

- Si potrebbe essere tentati di pensare che, tranne per il caso in cui l'energia entrata è uguale a quella uscita, il principio di conservazione dell'energia **sia stato violato**:

- ⇒ se nel sistema entra più energia di quanta ne esce, sembra che ci sia stata una “sparizione” di energia
- ⇒ se nel sistema entra meno energia di quanta ne esce, sembra che dell'energia sia stata prodotta “dal nulla”

- Ebbene, il primo principio della termodinamica sancisce che in nessun caso la conservazione dell'energia è venuta meno.

Esso infatti postula l'esistenza di una forma di energia posseduta intrinsecamente dal sistema e per questo detta **energia interna** (indicata spesso con il simbolo U).

Allora:

⇒ se nel sistema entra piu' energia di quanta ne esce, la differenza non e' sparita, ma si ritrova come incremento

$$\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale} > 0$$

dell'energia interna del sistema

⇒ se nel sistema entra meno energia di quanta ne esce, l'energia supplementare in uscita non si e' prodotta dal nulla, bensì e' il sistema che l'ha fornita, diminuendo di

$$\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale} < 0$$

la propria energia interna

- Il bilancio energetico sancito dal primo principio e' veramente semplice.

Considerate la seguente analogia.

Supponete di avere un credito presso una persona, un debito verso un'altra e una somma di denaro (non serve sapere quanto) in tasca.

Ora immaginate di riscuotere il credito e pagare il debito.

Si possono verificare tutti e soli i seguenti casi:

⇒ il credito e il debito erano della stessa entita': potete saldare il debito con il denaro riscosso

come credito e la somma che avevate in tasca rimane immutata.

⇒ il credito era maggiore del debito: potete pagare il debito con una parte del credito; il resto del credito rimane a voi e alla fine la somma di denaro che avete in tasca è aumentata.

⇒ il credito era minore del debito: per pagare il debito userete tutto il denaro riscosso come credito, ma in più dovrete aggiungere del denaro prendendolo da quello che avevate in tasca e alla fine la somma di denaro che avete addosso è diminuita.

Ora fate le sostituzioni:

voi	sistema
denaro riscosso come credito	energia che entra nel sistema
denaro pagato per saldare il debito	energia che esce dal sistema
denaro nelle vostre tasche	energia interna

e avete esattamente il bilancio del primo principio.

- E' anche molto semplice scrivere il bilancio energetico del primo principio in forma matematica.

Se chiamiamo E_{in} l'energia che entra nel sistema durante un processo, E_{out} quella che ne esce, $U_{iniziale}$ e U_{finale} l'energia interna del sistema prima e dopo la

trasformazione, allora dovrebbe essere chiaro che la conservazione dell'energia e' espressa dalla seguente equazione:

$$U_{iniziale} + E_{in} = U_{finale} + E_{out}$$

ovvero:

$$\Delta U = E_{in} - E_{out}$$

dove il termine $\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale}$, potendo essere positivo, negativo o nullo, e' il "salvatore" della conservazione dell'energia.

Infatti:

- \Rightarrow se $E_{in} > E_{out}$, allora si avra' $\Delta U > 0$, cioe' una parte dell'energia entrata nel sistema e' andata ad incrementare la sua energia interna.
- \Rightarrow se $E_{in} < E_{out}$, allora si avra' $\Delta U < 0$, cioe' una parte dell'energia che esce dal sistema proviene dalla sua energia interna, che quindi e' diminuita

⇒ se $E_{in} = E_{out}$, allora si avrà $\Delta U = 0$, cioè entra ed esce la stessa quantità di energia e quindi l'energia interna del sistema resta invariata.

- Notate: non è possibile conoscere la “quantità totale” di energia interna, U , posseduta da un sistema: il primo principio mette in relazione i flussi di energia che entrano ed escono dal sistema (e che sono le uniche quantità di energia che noi possiamo misurare) con la **variazione**, ΔU , di energia interna e non semplicemente con U (esattamente come dalla conoscenza del denaro riscosso come credito e di quello versato a debito non è possibile conoscere quanto denaro avevate in tasca, ma solo di quanto tale somma è cambiata).

Come apparirà chiaro nel seguito, tuttavia, le variazioni di U (e non U stessa) costituiscono tutto ciò che serve per le applicazioni pratiche della termodinamica.

L'energia interna è una funzione di stato

- Riprendiamo l'espressione matematica del primo principio:

$$\Delta U = E_{in} - E_{out}$$

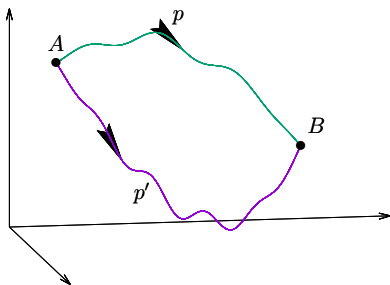
Ora: uno stesso processo, cioè un processo caratterizzato da stati di equilibrio iniziale e finale identici, si può realizzare in infiniti modi diversi: diciamo che a parità di stato iniziale e finale, ci sono infiniti percorsi che li collegano nello spazio delle fasi.

Lungo ciascun percorso, saranno diverse, in generale, le due quantità E_{in} ed E_{out} : di conseguenza, ci si potrebbe (lecitamente) aspettare che ΔU dipenda dal particolare percorso seguito dal sistema per andare dallo (stesso) stato iniziale allo (stesso) stato finale.

- Ebbene, l'esperienza mostra che non è questo il caso.

Se un sistema compie un processo fra il medesimo stato iniziale e il medesimo stato finale attraverso diversi percorsi, mentre le quantità di energia scambiate dipendono (in generale) dal particolare percorso seguito, **la variazione di energia interna ne è indipendente.**

- Supponiamo che il sistema si trasformi dallo stato A allo stato B attraverso i due diversi percorsi p e p' :



Se indichiamo con E_{in} ed E_{out} l'energia entrata e uscita dal sistema lungo il percorso p e con E'_{in} ed E'_{out} quella entrata e uscita lungo il percorso p' , allora, in generale, si avr :

$$\begin{aligned} E_{in} &\neq E'_{in} \\ E_{out} &\neq E'_{out} \end{aligned}$$

ma l'esperienza mostra che si ha sempre:

$$E_{in} - E_{out} = E'_{in} - E'_{out}$$

(purche', ovviamente, gli stati di equilibrio iniziale e finale siano sempre gli stessi)

- Quanto sopra significa che l'energia interna di un sistema e' funzione solamente del suo stato termodinamico di equilibrio, cioe' **l'energia interna e' una funzione di stato** (pag. 22).
- E' importante notare che la caratteristica dell'energia interna di essere una funzione di stato non deriva da alcuna considerazione teorica: e' semplicemente un fatto sperimentale. Cioe' **non esiste esperimento documentato** in cui si sia misurata una diversa variazione di energia interna per due percorsi alternativi che connettano lo stesso stato iniziale con lo stesso stato finale.
- Questo e' il motivo per cui il primo principio si chiama, appunto, "principio". In generale, nel linguaggio scientifico, un principio (o "legge") e' un postulato nato (e mai smentito!) dall'osservazione sperimentale, ma non dimostrabile per via logico/matematica.

Calore e lavoro

- I sistemi termodinamici di cui ci interessiamo possono scambiare energia con l'ambiente in due sole forme: calore e lavoro.

Per i motivi che appariranno chiari successivamente, e' conveniente scrivere l'energia in entrata e in uscita dal sistema esplicitamente come somma di un termine di calore q e uno di lavoro w . In tal modo il primo principio diventa:

$$\begin{aligned}\Delta U &= E_{in} - E_{out} \\ \Delta U &= q_{in} + w_{in} - (q_{out} + w_{out})\end{aligned}$$

ovvero:

$$\Delta U = (q_{in} - q_{out}) + (w_{in} - w_{out})$$

Le due differenze al secondo membro sono, rispettivamente, il **calore netto** e il **lavoro netto entrati** nel sistema durante il processo.

Possiamo indicare queste quantita' semplicemente con q e w . Otteniamo cosi' la forma piu' nota del primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = q + w$$

- L'unita' di misura per l'energia interna, il calore ed il lavoro nel sistema internazionale e' il Joule:

$$\begin{aligned}
 1 J &= 1 N m \\
 &= 1 kg m^2 s^{-2}
 \end{aligned}$$

Molto usata e' anche la "caloria" e la "kilo-caloria":

$$\begin{aligned}
 1 cal &= 4.184 J \\
 1 kcal &= 10^3 cal
 \end{aligned}$$

- Notate che, per come sono state definite, q e w sono quantita' algebriche, cioe' possono avere segno positivo o negativo (oltre che essere nulle, ovviamente):

$$\begin{aligned}
 q \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 &\Leftrightarrow q_{in} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} q_{out} \\
 w \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 &\Leftrightarrow w_{in} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} w_{out}
 \end{aligned}$$

- La definizione:

$$q = (q_{in} - q_{out})$$
$$w = (w_{in} - w_{out})$$

viene detta “convenzione egoistica”, nel senso che *e' positivo tutto cio' che entra nel sistema*. Infatti, q (o w) e' positivo quando $q_{in} > q_{out}$ (o $w_{in} > w_{out}$), cioe' quando il calore (o il lavoro) *entrato* nel sistema e' *maggiore* di quello *uscito*.

- Talvolta, soprattutto nei testi piu' vecchi, potreste trovare il primo principio scritto cosi':

$$\Delta U = q - w$$

Questa espressione si ricava scrivendo il bilancio energetico in questo modo:

$$\Delta U = (q_{in} - q_{out}) - (w_{out} - w_{in})$$

che implica la definizione:

$$w = w_{out} - w_{in}$$

In tal modo, diversamente dal caso precedente, il lavoro e' positivo *quando esce dal sistema* (mentre la definizione del calore scambiato e' la stessa).

Naturalmente, entrambe le forme sono corrette, una volta che si abbia ben chiaro il significato dei simboli.

La seconda convenzione nasce dall'idea che il lavoro "utile" (e quindi "degno" del segno positivo) sia quello compiuto **dal** (e non **sul**) sistema.

Nel nostro corso adotteremo la convenzione egoistica.

- Con riferimento all'equazione vista sopra, la formulazione del primo principio della termodinamica e':

Esiste una funzione di stato dei sistemi termodinamici detta **energia interna** e tale che la sua variazione quando un sistema chiuso compie un processo qualsiasi fra due stati di equilibrio e' uguale alla somma del calore assorbito e del lavoro compiuto su di esso.

- Si trovano spesso formulazioni alternative e "parziali" del primo principio, sempre basate sull'equazione vista sopra.

Se un sistema e' racchiuso da pareti adiabatiche non puo' scambiare calore e quindi: $q = 0 \Rightarrow \Delta U = w$. In questo caso, il primo principio suona cosi':

Esiste una funzione di stato dei sistemi termodinamici detta **energia interna** e tale che la sua variazione quando un sistema chiuso compie un processo **adiabatico** fra due stati di equilibrio e' uguale al lavoro compiuto su di esso.

Se un sistema e' isolato, non puo' scambiare ne' calore ne' lavoro e quindi: $q = w = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$. In questo caso, il primo principio suona cosi':

Esiste una funzione di stato dei sistemi termodinamici detta **energia interna** che **si conserva per i sistemi isolati**.

Qualche chiarimento sul lavoro

- Gli ingredienti del primo principio sono il calore e il lavoro ed e' fondamentale comprendere bene cosa significa che queste due forme di energia possano "entrare" o "uscire" da un sistema.

- Per quanto riguarda i flussi di calore, non dovrebbe esserci alcun problema: il calore è una forma di energia che viene scambiata per effetto di differenze di temperatura e tutti abbiamo un'idea chiara di cosa significhi che del calore entra o esce da un sistema.

A tutti dovrebbe essere assolutamente chiaro che:

⇒ se un sistema è racchiuso da pareti adiabatiche non si ha né entrata (sinonimi: assorbimento, acquisto) né uscita (sinonimi: cessione, perdita) di calore dal sistema (ovviamente, lo stesso vale per l'ambiente)

⇒ se le pareti che racchiudono il sistema sono diatermiche, cioè non adiabatiche, allora:

se $T_{amb} > T_{sist}$ si avrà passaggio di calore dall'ambiente al sistema; calore entra nel sistema; calore esce dall'ambiente; il sistema acquista calore; l'ambiente perde calore; il sistema si riscalda; l'ambiente si raffredda.

In questo caso il processo viene detto **endotermico**

se $T_{amb} < T_{sist}$ si avrà passaggio di calore dal sistema all'am-

biente; calore esce dal sistema; calore entra nell'ambiente; il sistema perde calore; l'ambiente acquista calore; il sistema si raffredda; l'ambiente si riscalda.

In questo caso il processo viene detto **esotermico**

- Per quanto riguarda il lavoro, potrebbe esserci qualche incertezza su cosa significhi esattamente che del lavoro entra o esce da un sistema.

Innanzitutto:

- ⇒ energia che **entra** nel sistema sotto forma di lavoro significa che del lavoro viene compiuto **sul** sistema **dall'**ambiente;
- ⇒ energia che **esce** dal sistema sotto forma di lavoro significa che del lavoro viene compiuto **dal** sistema **sull'**ambiente;

- Quindi il problema può essere riformulato in questo modo: come si stabilisce se un agente (il sistema o l'ambiente) **compie** del lavoro oppure se del lavoro **viene compiuto** su di esso?

- Diamo per scontata la nozione di lavoro meccanico: quando una forza \vec{F} agisce su un oggetto che si sposta di un tratto \vec{s} , viene compiuto un lavoro dato dal prodotto scalare fra la forza e lo spostamento:

$$w = \vec{F} \cdot \vec{s}$$

Per definizione, il lavoro e' una grandezza scalare.

A seconda dell'angolo fra la forza e lo spostamento il segno del lavoro puo' essere positivo o negativo (se l'angolo in questione e' pari a 90° , il lavoro e' ovviamente nullo).

- Se $w > 0$, cioe' se la proiezione della forza lungo la direzione dello spostamento dell'oggetto e lo spostamento stesso hanno lo stesso verso, allora diciamo che la forza, ovvero l'agente che la applica, **ha compiuto del lavoro sull'oggetto**. Ad esempio: compiamo un lavoro su una scrivania se la spingiamo in salita su un piano inclinato. Oppure: compiamo un lavoro su un corpo se lo solleviamo nel campo gravitazionale.
- Se $w < 0$, cioe' se la proiezione della forza lungo la direzione dello spostamento dell'oggetto e lo spostamento stesso hanno verso opposto, allora diciamo

che **l'oggetto ha compiuto del lavoro sull'agente che applica la forza**. Ad esempio, se accompagnamo la discesa della scrivania lungo un piano inclinato, la forza da noi esercitata tenderebbe a far salire la scrivania, mentre la scrivania scende: forza e spostamento hanno versi opposti; non siamo noi a fare del lavoro sulla scrivania, ma la scrivania a compiere del lavoro su di noi. Oppure: se freniamo la caduta di un corpo nel campo gravitazionale, e' il corpo a compiere del lavoro su di noi, e non il contrario.

- In generale, da un punto di vista intuitivo, diciamo che un agente compie del lavoro quando “non si sforza inutilmente”: se spingo la scrivania, essa si muove nel verso in cui applico i miei sforzi, che quindi “non sono vani”; viceversa, se faccio uno sforzo per accompagnare la scrivania nella sua discesa lungo il piano inclinato, l'impressione che ho e' comunque quella di “sforzarmi inutilmente”: nonostante io tiri verso su', la scrivania scende verso giu' (ovviamente, da un punto di vista pratico, i miei sforzi non sono vani neppure in questo caso: se non accompagnassi la scrivania, essa accelererebbe lungo la discesa e potrebbe fracassarsi!).
- Possiamo quindi dire che **il sistema compie del lavoro sull'ambiente** quando una parte del sistema e/o dell'ambiente si muove **nella stessa direzione**

della forza che **il sistema applica** (ovvero in direzione opposta a quella della forza applicata dall'ambiente): l'esempio piu' chiaro e' l'espansione di un gas racchiuso in un cilindro con pistone.

Quando il sistema compie lavoro sull'ambiente, energia sotto forma di lavoro viene trasferita dal sistema all'ambiente e l'energia interna del sistema diminuisce. Piu' sinteticamente diciamo che del lavoro **e' uscito dal sistema**.

- Analogamente, possiamo dire che **l'ambiente compie del lavoro sul sistema** quando una parte del sistema e/o dell'ambiente si muove **nella stessa direzione** della forza che **l'ambiente applica** (ovvero in direzione opposta a quella della forza applicata dal sistema): l'esempio piu' chiaro e' la compressione di un gas racchiuso in un cilindro con pistone.

Quando l'ambiente compie lavoro sul sistema, energia sotto forma di lavoro viene trasferita dall'ambiente al sistema e l'energia interna del sistema aumenta. Piu' sinteticamente diciamo che del lavoro **e' entrato nel sistema**.

- In termodinamica, il lavoro che un sistema puo' compiere o subire non e' limitato alla sola forma del lavoro meccanico; si puo' avere infatti del lavoro elettrico, del lavoro chimico, del lavoro di magnetizzazione e cosi' via.

Tuttavia, qualsiasi tipo di lavoro puo' essere sempre ricondotto (anche solo concettualmente) ad un lavoro meccanico in cui un peso soggetto alla forza di gravita' subisce un innalzamento o un abbassamento.

- Ad esempio, se un sistema termodinamico e' costituito da un conduttore metallico attraverso il quale una batteria (l'ambiente) forza il passaggio di una carica elettrica pari a Q soggetta ad una differenza di potenziale ΔV , il sistema subisce un lavoro elettrico $w = Q\Delta V$ che si potrebbe ottenere in modo equivalente facendo discendere di un tratto h un corpo di massa m collegato ad un magnete girevole all'interno di un solenoide. Il tratto h di cui il corpo dovrebbe discendere soddisfa la condizione:

$$mgh = Q\Delta V$$

dove g e' l'accelerazione di gravita'.

Il lavoro elettrico subito dal sistema e' stato ricondotto ad un lavoro meccanico compiuto dalla forza di gravita'.

- In generale, possiamo dire che il sistema **compie lavoro** (cioe' energia sotto forma di lavoro **esce** dal sistema) ogni volta che il lavoro scambiato dal sistema con l'ambiente puo' essere ricondotto al **sollevamento** di un corpo; il lavoro compiuto dal sistema

e' dato dall'aumento di energia potenziale gravitazionale del corpo.

Analogamente, possiamo dire che del lavoro **viene compiuto sul** sistema (cioe' energia sotto forma di lavoro **entra** nel sistema) ogni volta che il lavoro scambiato dal sistema con l'ambiente puo' essere ricondotto alla **discesa** di un corpo; il lavoro compiuto sul sistema e' dato dalla diminuzione di energia potenziale gravitazionale del corpo.

- Un altro modo semplice e intuitivo per decidere con sicurezza se il sistema compie o subisce del lavoro e' il seguente.

In generale, l'energia (anche l'energia interna) puo' essere definita qualitativamente come "la capacita' di compiere lavoro".

Questo e' un concetto estremamente intuitivo: normalmente, se vediamo una persona lavorare di buona lena, diciamo che "ha molta energia".

E' altrettanto intuitivo il fatto che piu' lavoro si compie, e meno si e' disposti a compierne dell'ulteriore: se cominciamo a fare un lavoro faticoso al mattino, dopo una notte di buon riposo, inizialmente procediamo spediti, ma, man mano che lavoriamo, la voglia di andare avanti diminuisce sempre piu'. La nostra energia, cioe' la nostra capacita' di compiere lavoro, diminuisce man man che compiamo lavoro.

All'opposto, se del lavoro viene compiuto su di noi (in questo caso sarà del "lavoro chimico" dovuto alle reazioni che avvengono quando mangiamo del cibo o dormiamo), la nostra capacità a compiere lavoro (la nostra energia) aumenta.

Allora: per capire subito se del lavoro è stato fatto **dal** sistema o **sul** sistema, spesso basta chiedersi se in seguito ad esso la capacità del sistema di compiere dell'ulteriore lavoro è aumentata o diminuita:

⇒ se in seguito a del lavoro scambiato con l'ambiente la capacità del sistema di compiere dell'ulteriore lavoro è aumentata, allora il lavoro scambiato è stato fatto **sul** sistema.

Ad esempio, se il gas contenuto in un cilindro con pistone viene compresso (scambio di lavoro), la sua capacità di compiere dell'ulteriore lavoro è aumentata (il gas può sollevare un peso maggiore se viene lasciato espandere): la compressione di un gas è quindi un lavoro fatto **sul** gas, perché in seguito ad esso la sua capacità di compiere (ulteriore) lavoro è aumentata.

⇒ se in seguito a del lavoro scambiato con l'ambiente la capacità del sistema di compiere dell'ulteriore lavoro è diminuita, allora il lavoro scambiato è stato fatto **dal** sistema.

Se il gas contenuto in un cilindro con pistone viene lasciato espandere, la sua capacità di compiere dell'ulteriore lavoro è diminuita (dopo l'espansione, il gas riesce a sollevare un peso minore se viene lasciato espandere ulteriormente): l'espansione di un gas è quindi un lavoro fatto **dal** gas, perché ha diminuito la sua capacità di compiere (ulteriore) lavoro (la sua energia).

Energia interna, lavoro e calore dal punto di vista microscopico

- La termodinamica classica prescinde totalmente dalla dimensione microscopica dei sistemi: cioè ignora completamente l'esistenza di atomi, molecole ed elettroni. Tuttavia è molto utile porre in relazione le leggi e i risultati della termodinamica classica con la dimensione molecolare della realtà.
- Da un punto di vista microscopico/molecolare, lavoro e calore sono entrambi connessi ai moti molecolari, ma sono nettamente e facilmente distinguibili:
 - ⇒ si ha scambio di energia sotto forma di lavoro ogni volta che le particelle di un sistema (elettroni, atomi, molecole) si muovono in modo

ordinato: un pistone che si solleva, una ruota che gira, un flusso di elettroni in un circuito elettrico etc.

⇒ si ha scambio di energia sotto forma di calore ogni volta che le particelle di un sistema si muovono in modo **caotico e disordinato**: se un gas viene riscaldato a volume costante, non si ha alcun movimento ordinato (niente di macroscopico si muove), ma la velocità media del moto casuale delle sue molecole aumenta.

- L'energia interna di un sistema è la somma dell'energia cinetica e potenziale delle particelle che lo costituiscono. Da ciò si capisce facilmente come l'energia interna sia una grandezza **estensiva**, perché la sua quantità è direttamente proporzionale a quella del sistema (se la quantità di sistema raddoppia, il numero di particelle raddoppia)
- Notate: l'energia interna comprende non solo l'energia cinetica delle molecole e la loro energia potenziale di interazione, ma anche l'energia dei legami fra gli atomi nelle molecole, l'energia di interazione fra gli elettroni e i nuclei di ciascun atomo, l'energia di coesione delle particelle nucleari etc. etc.

Questo è il motivo per cui non è possibile conoscere la quantità totale di energia interna posseduta da un sistema: la scomposizione di un sistema in

“particelle” puo’ essere condotta a livelli sempre piu’ “microscopici”, e ciascun livello porta un contributo all’energia interna.

Per questo motivo l’energia interna di un sistema viene spesso definita come l’energia necessaria a “creare il sistema dal nulla” (nel vuoto).

La forma differenziale del primo principio

- Come apparira’ chiaro nel seguito, e’ utile considerare l’applicazione del primo principio della termodinamica ad un **processo infinitesimo**. In un tale processo, sistema e ambiente scambiano quantita’ infinitesime di calore e/o lavoro, che determinano, conseguentemente, una variazione infinitesima dell’energia interna del sistema. Matematicamente, l’espressione del primo principio per questo caso resta immutata, salvo che le quantita’ in gioco sono dei cosiddetti **differenziali**:

$$dU = \delta q + \delta w$$

- Chiariremo fra un attimo il significato dell’oggetto matematico che chiamiamo differenziale: per il momento, e’ sufficiente sapere che esso rappresenta il

modo di esprimere una variazione *piccola a piacere* (infinitesima, appunto) di una qualche grandezza fisica.

- Il significato fisico della relazione scritta sopra e' il seguente.

Se un sistema scambia con l'ambiente delle quantita' molto piccole (tendenti a zero) di lavoro (δw) e calore (δq), la sua energia interna varia corrispondentemente di una quantita' infinitesima (dU).

- Un punto fondamentale riguarda la descrizione "matematica" delle tre grandezze contenute nell'uguaglianza.

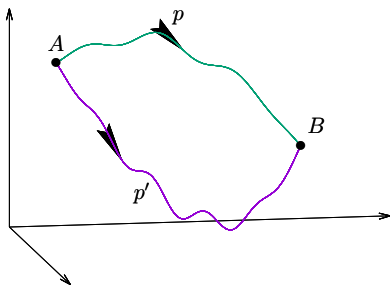
Le tre quantita' infinitesime sono state indicate, volutamente, in modo diverso: dU (uso la lettera "d" minuscola) indica un cosiddetto **differenziale esatto**, mentre δq e δw (uso la lettera greca "delta" minuscola) indicano dei **differenziali inesatti**.

- Dire che dU e' un differenziale esatto e' un modo di dire che l'energia interna di un sistema e' una **funzione di stato**. Cioe': l'energia interna si puo' scrivere come una **funzione matematica di alcune variabili di stato del sistema** e quindi una sua variazione infinitesima si puo' esprimere con il differenziale di tale funzione (definiremo fra un momento il differenziale di una funzione).

- D'altro canto, dire che δq e δw sono dei **differenziali inesatti** e' un modo di dire che calore e lavoro **non** sono funzioni di stato. Non esiste una funzione delle variabili di stato di un sistema che fornisca il calore o il lavoro "contenuti" nel sistema in un certo stato di equilibrio.

Calore e lavoro sono grandezze fisiche definite **solo** in relazione al loro **flusso dal sistema all'ambiente o viceversa**: cioe', possiamo misurare senza difficolta' quanto calore o lavoro viene **trasferito** dal sistema all'ambiente o viceversa, non possiamo misurare e neppure definire quanto calore o lavoro e' **contenuto** nel sistema o nell'ambiente.

- Una delle principali differenze fra una grandezza termodinamica che e' funzione di stato (come l'energia interna) e una che non lo e' (come il calore o il lavoro) consiste nel fatto che, durante un processo che collega lo stesso stato iniziale allo stesso stato finale, la variazione della prima e' **indipendente** dal percorso seguito, mentre quella della seconda **dipende** da come il processo e' stato eseguito (ad esempio se il processo e' stato reversibile o irreversibile).
- Possiamo illustrare questo punto con un esempio gia' fatto in generale. Consideriamo l'applicazione del primo principio ad un processo $A \rightarrow B$ compiuto attraverso due percorsi diversi p e p' :



Se indichiamo con q e w il calore e il lavoro scambiati lungo il percorso p e con q' e w' le corrispondenti quantità scambiate lungo p' , allora, in generale, si avrà:

$$\begin{aligned} q &\neq q' \\ w &\neq w' \end{aligned}$$

perché calore e lavoro non sono funzioni di stato (per questo motivo le loro variazioni infinitesime vengono definite “differenziali inesatti”).

Invece, siccome l'energia interna e' una funzione di stato, si avra' (non solo per p e p' , ma per qualsiasi altro percorso):

$$\Delta U = \Delta U'$$

(per questo motivo una variazione infinitesima di energia interna si definisce "differenziale esatto")

- Notate: mentre calore e lavoro, presi singolarmente, dipendono dalla traiettoria seguita dal sistema nello spazio delle fasi per compiere un processo, la loro somma ne e' indipendente:

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U' \\ \Downarrow \\ q + w &= q' + w'\end{aligned}$$

- Se ci pensate, il fatto che calore e lavoro non siano funzioni di stato e' perfettamente ragionevole. Una volta che calore e lavoro entrano nel sistema, la loro "identita' " viene completamente perduta e sia l'uno che l'altro "diventano" energia interna. Lo stesso

vale se consideriamo il calore e il lavoro che escono dal sistema: entrambi hanno la stessa origine, e cioè di nuovo l'energia interna del sistema. Siccome calore e lavoro, una volta entrati nel sistema, diventano "la stessa cosa" (energia interna), non è possibile e non avrebbe neppure senso parlare di calore e lavoro contenuti nel sistema: l'unica forma di energia presente all'interno del sistema è l'energia interna (che, infatti, è funzione di stato).

Digressione matematica sui differenziali

- A questo punto è opportuna una piccola digressione matematica sul concetto di differenziale.
- Il differenziale di una funzione di una variabile $f(x)$ è indicato con df ed è la funzione di due variabili x e Δx definita nel modo seguente:

$$df(x, \Delta x) = f'(x) \Delta x$$

dove $f'(x)$ è la derivata prima della funzione e Δx è un incremento (arbitrario) della variabile indipendente x .

Nella notazione, usualmente si sopprimono gli argomenti x e Δx , per cui il differenziale si scrive normalmente come df . Se la funzione viene scritta come $y = f(x)$, allora il suo differenziale viene spesso indicato anche con dy .

- Per la funzione identita' $y = f(x) = x$ si ha:

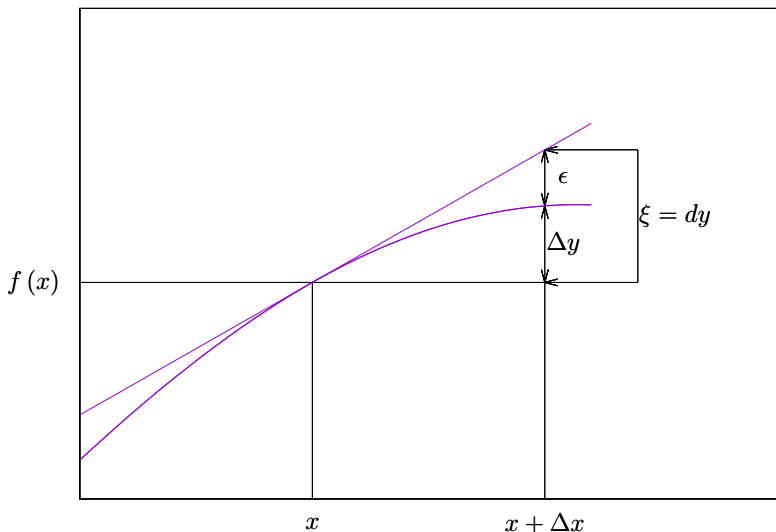
$$\begin{aligned}
 df(x, \Delta x) &= dy(x, \Delta x) \\
 &= dx(x, \Delta x) \\
 &= dx \\
 &= f'(x) \Delta x \\
 &= \frac{d}{dx}(x) \Delta x \\
 &= 1 \times \Delta x \\
 &= \Delta x
 \end{aligned}$$

e quindi e' invalso l'uso di scrivere dx al posto di Δx :

$$\begin{aligned}
 df(x, \Delta x) &= f'(x) dx \\
 \text{oppure} \quad df(x) &= f'(x) dx \\
 \text{oppure} \quad df &= f'(x) dx \\
 \text{oppure} \quad dy &= f'(x) dx
 \end{aligned}$$

- Il significato geometrico del differenziale di una funzione si puo' vedere in questa figura, dove e' traccia-

ta una parte del grafico della funzione $y = f(x)$ (la linea curva):



$f'(x)$ e' la pendenza della retta tangente al grafico della funzione nel punto di coordinate $(x, f(x))$. Allora, detto Δx uno spostamento lungo l'asse x a partire da x e detto, per il momento, ξ il corrispondente spostamento lungo l'asse y determinato nella retta tangente, per la pendenza deve valere:

$$f'(x) = \frac{\xi}{\Delta x}$$

ovvero:

$$\begin{aligned}\xi &= f'(x) \Delta x \\ &= dy\end{aligned}$$

In pratica, quindi, il differenziale dy rappresenta l'approssimazione **lineare** alla variazione della funzione Δy per la variazione $\Delta x (= dx)$ della variabile indipendente.

Cioè, in altre parole, se la variabile indipendente x varia di $\Delta x (= dx)$, la variazione della funzione è Δy , e sarebbe pari a dy se la funzione coincidesse con la sua retta tangente nel punto di coordinate $(x, f(x))$.

- L'utilità del differenziale di una funzione si comprende sulla base della seguente semplice proprietà:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta y = dy$$

cioè: per una piccola variazione della variabile indipendente x ($\Delta x \rightarrow 0$), la variazione della funzione (Δy) tende a coincidere con il suo differenziale (dy).

La dimostrazione dell'uguaglianza su scritta e' molto semplice:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (f(x + \Delta x) - f(x))$$

Moltiplico e divido l'argomento del limite per $\Delta x = dx$

$$\begin{aligned} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} dx \\ &= f'(x) dx \\ &= dy \end{aligned}$$

perche':

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = f'(x) \text{ per definizione}$$

e

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} dx = dx \text{ sempre}$$

- Quindi: se una grandezza fisica y e' esprimibile come una funzione matematica di un'altra grandezza fisica x , allora la variazione infinitesima di y conseguente ad una variazione infinitesima (cioe' tendente a zero) di x e' uguale al differenziale della funzione.
- **(FIXME: ESEMPIO)**

Semplici proprieta' dei differenziali

- Una prima banale proprieta' dei differenziali e' che il differenziale di una funzione costante e' nullo, perche' la derivata di una funzione costante e' nulla:

$$f(x) = \text{costante} \Rightarrow f'(x) = 0 \Rightarrow df = f'(x) dx = 0$$

- Siccome un differenziale e' sostanzialmente una derivata, non dovrebbe stupire il fatto che le regole di differenziazione (cioe' le regole per trovare i differenziali) siano identiche alle regole di derivazione (cioe' le regole per trovare le derivate).
- Possiamo illustrare questo per il caso del prodotto di due funzioni $f(x)$ e $g(x)$.

Qual'e' il differenziale del prodotto $f(x)g(x)$?

Basta applicare la definizione:

$$\begin{aligned}
 d(fg) &= \\
 d(f(x)g(x)) &= (f(x)g(x))' dx \\
 &= (f'(x)g(x) + f(x)g'(x)) dx \\
 &= g(x)f'(x) dx + f(x)g'(x) dx \\
 &= g(x)df(x, \Delta x) + f(x)dg(x, \Delta x) \\
 &= gdf + fdg
 \end{aligned}$$

cioè:

$$d(fg) = gdf + fdg$$

che è proprio la regola per trovare la derivata di un prodotto.

E così via. Ad esempio:

$$d\left(\frac{f}{g}\right) = \frac{gdf - fdg}{g^2}$$

- La derivata di una funzione può essere interpretata come il rapporto fra due differenziali.

Dalla definizione di differenziale si ha, banalmente:

$$\begin{aligned}df &= f' dx \\ f' &= \frac{df}{dx}\end{aligned}$$

Notate: normalmente, la **derivata** di una funzione viene indicata equivalentemente con f' oppure df/dx . Se non avessimo introdotto la definizione di differenziale, la notazione:

$$\frac{df}{dx}$$

sarebbe semplicemente un simbolo come un altro per indicare la derivata della funzione f . *Nulla ci autorizzerebbe a considerarlo come un effettivo rapporto!* Cioè, se:

$$f(x) = 3x^2 - 2x + 7$$

il simbolo df/dx indicherebbe la funzione:

$$\frac{df}{dx} \equiv f'(x) = 6x - 2$$

Alla luce della definizione di differenziale, invece, possiamo interpretare il simbolo df/dx anche *come un vero e proprio rapporto fra due differenziali*.

- L'operazione inversa della differenziazione e' l'integrazione.

L'argomento di un integrale:

$$\int \dots dx$$

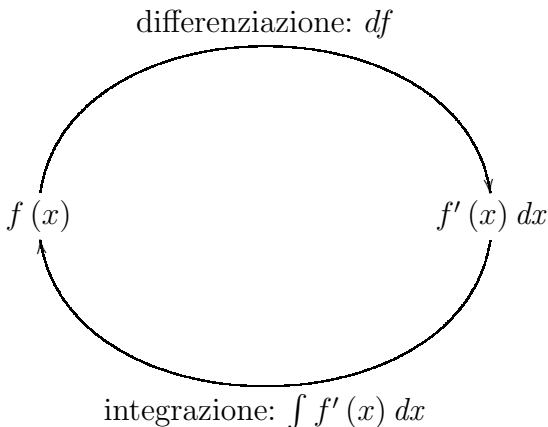
non e' altro che un differenziale e tutti dovrete sapere (dalla scuola media superiore) che risolvere un integrale significa trovare una funzione tale che la sua derivata sia uguale alla funzione contenuta nell'integrale.

Alla luce della nozione di differenziale possiamo allora dire che risolvere l'integrale:

$$\int f'(x) dx$$

significa trovare la funzione $f(x)$ tale che il suo differenziale sia uguale a quello contenuto nell'integrale.

- Quindi:



- Nel risalire da un differenziale alla funzione “originaria” (detta “primitiva”) con l’integrazione c’è un piccolo problema: la funzione primitiva si può ottenere *a meno di una costante*.

Questo è perfettamente normale, se ci pensate.

Siccome la derivata di una costante è uguale a zero, il differenziale di tutte le (infinite) funzioni che differiscono per una costante è sempre lo stesso; e quindi è ovvio che, quando dal differenziale si torna “indietro” alla funzione primitiva, questa sia determinata a meno di una costante.

- Molto spesso in questo corso ci interessera’ conoscere non tanto la funzione primitiva, quanto una sua

variazione, cioè la differenza fra due valori assunti dalla funzione in corrispondenza a due valori diversi della variabile. In questo caso il problema della costante indeterminata nella risoluzione di un integrale non sussiste, perché nel fare la differenza tutti i termini costanti si elidono.

Tutti sapete che la variazione della funzione primitiva si ottiene con l'integrale *definito*:

$$\Delta f = f(x_2) - f(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} f'(x) dx$$

Equazioni differenziali

- In questo corso ci capiterà spesso di incontrare (e qualche volta risolvere) delle equazioni che contengono differenziali.

Tali equazioni si chiamano **equazioni differenziali**.

- Esistono tantissimi tipi di equazioni differenziali, catalogate a seconda dei metodi che sono stati trovati per la loro soluzione.

Le equazioni differenziali che incontreremo noi sono una classe molto ristretta, la cui forma generale è:

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = F(f(x))G(x) \quad (1)$$

In pratica: la derivata prima di una funzione $f(x)$ deve essere uguale a una certa funzione F della funzione f (cioè la primitiva di f') moltiplicata per un'altra funzione G della variabile indipendente x .

- Vediamo subito degli esempi.

Nell'equazione differenziale:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{ax^2 + bx + c}{f(x)}$$

si ha:

$$\begin{aligned} F(f) &= \frac{1}{f} \\ G(x) &= ax^2 + bx + c \end{aligned}$$

Nell'equazione differenziale:

$$\frac{df(x)}{dx} = kf(x) \quad (k \text{ costante})$$

si ha:

$$\begin{aligned}F(f) &= kf \\G(x) &= 1\end{aligned}$$

Nell'equazione differenziale:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{1}{x}$$

si ha:

$$\begin{aligned}F(f) &= 1 \\G(x) &= \frac{1}{x}\end{aligned}$$

- In un'equazione differenziale l'incognita e' la funzione $f(x)$ e la risoluzione di un'equazione differenziale consiste nel trovare la funzione $f(x)$ che la soddisfa.
- Le equazioni della classe che ci interessa vengono dette "a variabili separabili", perche' il metodo per la loro risoluzione si chiama "metodo della separazione delle variabili".

Il metodo funziona cosi'.

Consideriamo l'equazione differenziale:

$$\frac{df}{dx} = F(f) G(x)$$

e supponiamo di conoscere un singolo valore f_0 che la funzione incognita $f(x)$ assume in corrispondenza ad un valore $x = x_0$ della variabile indipendente.

- Siccome la derivata di f può essere interpretata come il rapporto fra il suo differenziale e quello della variabile indipendente (pagina 115), possiamo riarrangiare l'equazione nel modo seguente:

$$\frac{df}{F(f)} = G(x) dx$$

Il metodo di risoluzione deriva il suo nome da questo passaggio: abbiamo riordinato l'equazione in modo da relegare (separare) da una parte tutti e soli i termini che dipendono da f , e dall'altra quelli che dipendono (esplicitamente) da x .

- Notate: ovviamente, f è funzione di x , ma al primo membro x non compare esplicitamente e quindi tutto funziona come se la funzione f fosse una semplice variabile.

- Ora: sia il primo che il secondo membro sono dei differenziali e l'equazione afferma che essi devono essere uguali, cioè le rispettive funzioni primitive devono essere uguali.

Abbiamo visto che le funzioni primitive sono definite a meno di una costante, ma se prendiamo l'integrale *definito* di ambo i membri, le diverse costanti si elidono e i due membri dell'equazione continuano a rimanere uguali.

- Attenzione: siccome f è una funzione di x , quando applichiamo l'integrazione definita ad ambo i membri gli estremi di integrazione devono essere **corrispondenti**: cioè, se gli estremi di integrazione dell'integrale al secondo membro sono x_1 e x_2 , quelli dell'integrale al primo membro devono essere $f(x_1)$ e $f(x_2)$.
- Allora integriamo (con un integrale definito) ambo i membri. Come estremo inferiore prendiamo x_0 al secondo membro, e quindi $f(x_0) = f_0$ al primo; come estremo superiore prendiamo il valore generico x al secondo membro, e quindi $f(x)$ al primo:

$$\int_{f_0}^{f(x)} \frac{df}{F(f)} = \int_{x_0}^x G(x) dx$$

- A questo punto, se siamo in grado di risolvere i due integrali, abbiamo risolto l'equazione differenziale per-

che' al primo membro avremo un'espressione che contiene $f(x)$ e al secondo un'espressione che contiene solo termini in x : allora, basta isolare $f(x)$ al primo membro per ottenerne un'espressione esplicita.

- Un esempio chiarirà meglio.

Consideriamo la seguente equazione differenziale:

$$\frac{df(x)}{dx} = (f(x))^2 \left(3x^2 - \frac{1}{x} \right)$$

con: $f(1) = 5$.

Applichiamo il metodo descritto.

Separiamo le variabili:

$$\frac{df}{f^2} = \left(3x^2 - \frac{1}{x} \right) dx$$

Prendiamo l'integrale definito di ambo i membri fra 1 e x al secondo membro e $f(1) = 5$ e $f(x)$ al primo membro:

$$\int_5^{f(x)} \frac{df}{f^2} = \int_1^x \left(3x^2 - \frac{1}{x} \right) dx$$

Ora risolviamo i due integrali (aiutatevi con una tabella di integrali se non ve li ricordate):

$$\left[-\frac{1}{f}\right]_5^{f(x)} = [x^3 - \ln x]_1^x$$

$$-\frac{1}{(f(x))} + \frac{1}{5} = x^3 - \ln x - 1$$

Ora non resta che isolare $f(x)$:

$$\frac{1}{f(x)} = \ln x - x^3 + 1 + \frac{1}{5}$$

$$f(x) = \frac{1}{\ln x - x^3 + \frac{6}{5}}$$

- Altri 2 esempi che incontreremo in cinetica.

Il primo e':

$$\frac{df(x)}{dx} = -kf(x) \quad (k \text{ costante})$$

con $f(0) = f_0$.

Separiamo le variabili:

$$\frac{df}{f} = -kdx$$

Integriamo ambo i membri:

$$\int_{f_0}^{f(x)} \frac{df}{f} = \int_0^x -k dx$$
$$[\ln f]_{f_0}^{f(x)} = [-kx]_0^x$$
$$\ln f(x) - \ln f_0 = -kx$$

Infine isoliamo $f(x)$:

$$\ln f(x) = -kx + \ln f_0$$
$$f(x) = \exp(-kx + \ln f_0)$$
$$f(x) = f_0 \exp(-kx)$$

- Il secondo e' simile al primo, ma la funzione al secondo membro e' elevata al quadrato:

$$\frac{df(x)}{dx} = -k (f(x))^2 \quad (k \text{ costante})$$

con $f(0) = f_0$.

Separiamo le variabili:

$$\frac{df}{f^2} = -kdx$$

Integriamo ambo i membri:

$$\begin{aligned}\int_{f_0}^{f(x)} \frac{df}{f^2} &= \int_0^x -kdx \\ \left[-\frac{1}{f} \right]_{f_0}^{f(x)} &= [-kx]_0^x \\ -\frac{1}{f(x)} + \frac{1}{f_0} &= -kx\end{aligned}$$

Infine isoliamo $f(x)$:

$$\begin{aligned}\frac{1}{f(x)} &= kx + \frac{1}{f_0} \\ f(x) &= \frac{1}{kx + \frac{1}{f_0}}\end{aligned}$$

- Quanto detto per il differenziale delle funzioni di una sola variabile si estende senza alcuna complicazione al caso delle funzioni a piu' variabili.

Per una funzione di n variabili:

$$y = f(x_1, \dots, x_n)$$

si definisce **differenziale totale** dy la sommatoria:

$$\begin{aligned} dy &= \frac{\partial y}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial y}{\partial x_n} \Delta x_n \\ &= \sum_i \frac{\partial y}{\partial x_i} \Delta x_i \end{aligned}$$

- Anche in questo caso, se $y = f(x_1, \dots, x_n) = x_i$ si ha:

$$\begin{aligned} dy = dx_i &= \frac{\partial y}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial y}{\partial x_n} \Delta x_n \\ &= \frac{\partial}{\partial x_1} (x_i) \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial x_n} (x_i) \Delta x_n \end{aligned}$$

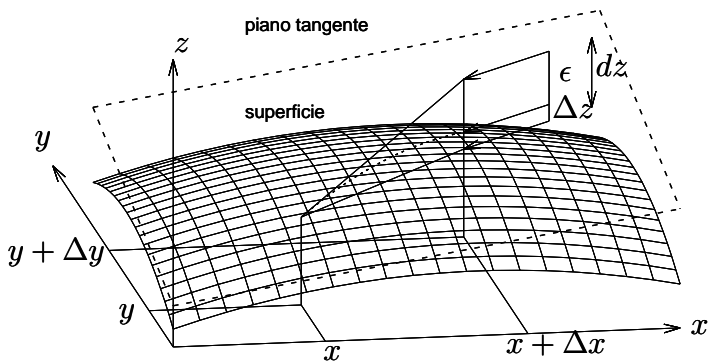
Delle derivate parziali su scritte, tutte quelle delle variabili diverse da x_i sono nulle e quindi:

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i) \Delta x_i \\ &= 1 \times \Delta x_i \\ &= \Delta x_i \end{aligned}$$

per cui normalmente il differenziale di una funzione di piu' variabili si scrive come:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x_1} dx_1 + \cdots + \frac{\partial y}{\partial x_n} dx_n$$

- L'interpretazione geometrica del differenziale in piu' dimensioni e' analoga a quella in una sola dimensione: il differenziale totale di una funzione a piu' variabili e' la variazione che subirebbe la funzione in corrispondenza a delle variazioni delle variabili indipendenti $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ se la funzione coincidesse con il suo (iper)piano tangente nel punto di coordinate $(x_1, x_2, \dots, x_n, f(x_1, x_2, \dots, x_n))$. Pensate al caso di una funzione di due sole variabili, $z = f(x, y)$, il cui grafico e' una superficie nello spazio:



- Anche per una funzione di piu' variabili si puo' dimostrare che:

$$\lim_{\substack{\Delta x_i \rightarrow 0 \\ (i=1, \dots, n)}} \Delta y = dy$$

cioe': per piccole variazioni delle variabili indipendenti, la variazione di una funzione di esse e' approssimata dal suo differenziale e l'approssimazione e' tanto migliore quanto minore e' la variazione delle variabili indipendenti.

- Infine, vediamo una proprieta' che useremo in molte occasioni.

Per semplicita', la mostriamo per una funzione di due sole variabili, ma e' di carattere completamente generale.

Incontreremo una funzione termodinamica chiamata entalpia ed indicata col simbolo H , che dipende dalla temperatura T e dalla pressione P :

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

L'espressione generale del suo differenziale e' pertanto:

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

Ci capiterà di considerare il differenziale dell'entalpia in condizioni di pressione costante. In tali condizioni, si ha:

$$dP = 0$$

e quindi, in queste condizioni:

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

ovvero:

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

Cioè: a pressione costante, la derivata *parziale* dell'entalpia rispetto alla temperatura è uguale al rapporto fra il differenziale totale dell'entalpia e quello della temperatura.

Cio' è abbastanza ragionevole ed intuitivo. Se H dipende da T e P , ma P rimane costante, allora tutto

funziona come se H fosse una funzione di una sola variabile, e quindi la sua derivata *parziale* fatta rispetto all'unica variabile, $(\partial H/\partial T)_P$, deve coincidere con la derivata “totale” della funzione di una sola variabile $H(T)$, cioè dH/dT .

- Questo risultato vale in generale. Data la funzione:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

se tutte le variabili tranne la variabile i rimangono costanti, deve valere:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{df}{dx_i}$$

Differenziali esatti e inesatti

- Da quanto appena detto sulla nozione matematica di differenziale, dovrebbe essere chiaro che per *ogni funzione* (a parte casi veramente gobbi che non ci interessano) esiste il corrispondente differenziale.
- La cosa per noi importante, riguardo al primo principio della termodinamica e in generale, come vedremo, per tutte le grandezze fisiche che incontreremo, è proprio questa:

se una grandezza termodinamica (come ad esempio l'energia interna introdotta dal primo principio) e' una funzione di stato, cioe', in parole povere, si puo' esprimere come una funzione matematica di una o piu' altre variabili di stato, allora una sua variazione infinitesima si puo' rappresentare con il suo differenziale.

Lo stesso non vale se una grandezza termodinamica *non* e' una funzione di stato, come e' il caso di calore e lavoro.

Nel primo caso si dice che la variazione infinitesima della grandezza considerata e' un differenziale esatto, cioe', semplicemente, che si puo' esprimere con un differenziale matematico.

Nel secondo caso si dice che la variazione infinitesima della grandezza considerata e' un differenziale inesatto, intendendo con cio' che tale variazione **non** si puo' esprimere con un differenziale matematico.

- Attenzione: il primo principio afferma che l'energia interna e' una funzione di stato, ma l'espressione:

$$dU = \delta q + \delta w$$

non e' l'espressione matematica del differenziale (esatto) dell'energia interna. Questa espressione e' di origine **fisica** e non **matematica**.

- L'espressione matematica del fatto che l'energia interna e' una funzione di stato e quindi ammette un differenziale richiede che si specifichino le variabili di stato (calore e lavoro **non** sono variabili di stato!) da cui l'energia interna dipende. Ad esempio, lo stato di un sistema semplice e chiuso e' completamente determinato da due sole variabili intensive (p. 7). Allora, se scegliamo la pressione P e la temperatura T , il primo principio ci assicura che l'energia interna (funzione di stato) si puo' esprimere *matematicamente* come:

$$U = U(P, T)$$

e quindi, per una variazione infinitesima di pressione e temperatura, la corrispondente variazione dell'energia interna si puo' esprimere come:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT$$

E' la **matematica** che ci consente di scrivere questa relazione; mentre e' dalla **fisica** (cioe' dall'**esperimento**) che si origina il primo principio:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Naturalmente, le due espressioni, in quanto entrambe valide, possono essere combinate per dare:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT = \delta q + \delta w$$

Ecco: questo e' un tipico uso che faremo spesso del fatto che una certa grandezza termodinamica e' funzione di stato: esprimeremo una sua variazione infinitesima sia come il suo differenziale (un fatto puramente matematico) e sia in funzione della variazione infinitesima di altre grandezze (grazie a leggi fisiche, derivate da esperimenti).

Dall'uguaglianza delle due espressioni si ricaveranno importanti risultati.

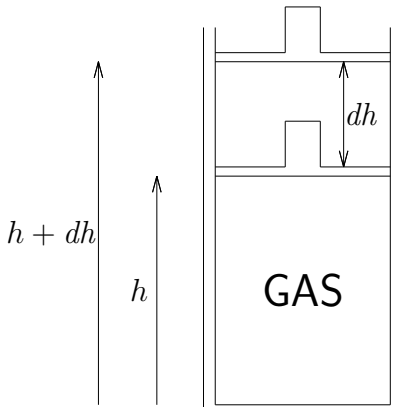
- Notate ancora che per scrivere il differenziale dell'energia interna (o di qualsiasi altra funzione di stato), non e' necessario conoscere l'esatta forma analitica della funzione; il piu' delle volte, saremo in

grado di ottenere risultati della massima importanza *prescindendo completamente da tale conoscenza.*

Il lavoro di volume

- Un tipico modo di scambiare energia fra sistema e ambiente sotto forma di lavoro e' quello del cosiddetto **lavoro di espansione** o **lavoro di volume**.
- Quando in un processo termodinamico si ha variazione di volume (cioe' il sistema si espande o si contrae), si ha sempre il movimento di qualche corpo macroscopico nel sistema o nell'ambiente. Tale movimento corrisponde ad un lavoro che viene detto, appunto, lavoro di volume (o di espansione). Vogliamo trovare ora l'espressione di tale forma di lavoro, che per noi sara' particolarmente importante.
- Come abbiamo gia' notato, il lavoro di espansione non e' l'unica forma di lavoro possibile in termodinamica. Ad esempio, si puo' avere del lavoro elettrico prodotto o subito da una cella elettrochimica. Vedremo pero' che alcuni risultati che ricaveremo in seguito sono validi solo quando l'unica forma di lavoro scambiato fra sistema e ambiente e' il lavoro di volume.

- Per ricavare l'espressione del lavoro scambiato in seguito ad una variazione di volume, ricordiamo che qualsiasi lavoro compiuto o subito dal sistema (non solo quello di volume) e' misurato dalla variazione di energia potenziale gravitazionale di un corpo che viene, rispettivamente, sollevato o abbassato.
- Consideriamo allora un sistema costituito da un gas (non necessariamente ideale) contenuto all'interno di un cilindro dotato di un pistone scorrevole di massa m ed area A :



- Consideriamo un processo in cui il gas si espande di una quantita' infinitesima sollevando il pistone di un tratto dh .

- In questo caso, l'identificazione del lavoro scambiato con la variazione di energia potenziale gravitazionale di un corpo che viene sollevato e' immediata: la quantita' di lavoro scambiata e' semplicemente:

$$|\delta w| = mgdh$$

(g e' l'accelerazione di gravita')

- Al primo membro dell'uguaglianza scritta sopra compare il valore assoluto del lavoro (infinitesimo). Il motivo e' il seguente.

La quantita' $mgdh$ e' **positiva** per un'espansione ($dh > 0$).

D'altro canto, in un'espansione, il pistone si solleva

- \Rightarrow il gas compie lavoro
- \Rightarrow energia esce dal sistema
- \Rightarrow il termine δw nell'espressione del primo principio (secondo la convenzione egoistica che noi adottiamo) deve essere **negativo**

Ovviamente, un discorso speculare vale per una compressione.

In definitiva: il guadagno o la perdita di energia potenziale del pistone vanno presi **col segno meno** se

vogliamo utilizzarli nell'espressione del primo principio scritta secondo la convenzione egoistica e quindi la relazione fra il lavoro scambiato e la variazione di energia potenziale del pistone va scritta nel modo seguente:

$$\delta w = -mgdh$$

Convincetevi che con il segno meno, si ha:

$\delta w < 0$ per una espansione

$\delta w > 0$ per una compressione

come e' richiesto nell'espressione: $dU = \delta q + \delta w$.

- Supponiamo ora che sopra il pistone sia stato fatto il vuoto.

Allora, possiamo esprimere la forza peso del pistone, mg , in funzione della pressione esercitata dall'ambiente sul sistema, P_{ext} , e dell'area della superficie del pistone A :

$$P_{ext} = \frac{mg}{A}$$

(assumendo che sopra il pistone ci sia il vuoto, l'unica forza agente sulla superficie del pistone e' mg , la sua forza peso; se non avessimo assunto che sia stato fatto il vuoto, avremmo dovuto considerare anche il contributo alla forza proveniente dalla pressione atmosferica)

- Possiamo cosi' riscrivere il lavoro in funzione della pressione esterna P_{ext} , cioe' quella esercitata dall'ambiente sul sistema:

$$\begin{aligned}\delta w &= -mgdh \\ &= -P_{ext}Adh\end{aligned}$$

Osservando che $Adh = dV$ non e' altro che la variazione infinitesima del volume occupato dal gas, si ottiene il risultato finale:

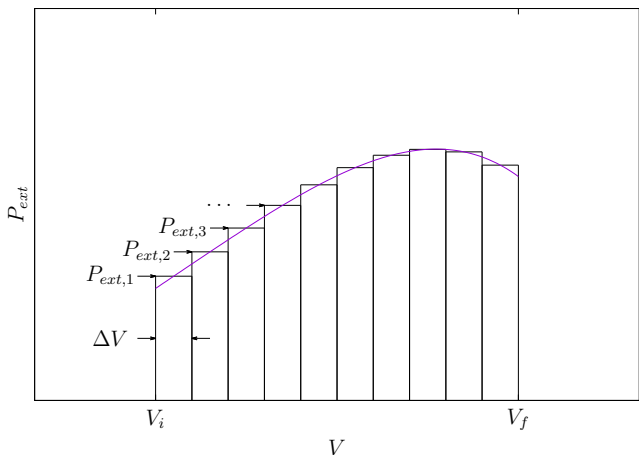
$$\delta w = -P_{ext}dV$$

- Il risultato ottenuto e' di carattere generale: esso vale sia per una compressione ($dV < 0$), che per una espansione ($dV > 0$).

- Inoltre si puo' dimostrare che esso continua a valere anche per un sistema di forma qualsiasi che si espande o si contrae sotto l'azione di una pressione esterna di qualsiasi origine.
- Per una variazione infinitesima di volume, come quella che abbiamo considerato sopra, si puo' assumere che la pressione esterna sia costante durante l'intero processo (infinitesimo).

Come si puo' calcolare il lavoro di volume per un processo **finito** durante il quale la pressione esterna puo', in generale, **non** essere costante?

Con un procedimento molto comune in fisica, il processo si suddivide in un numero molto grande (tendente ad infinito) di steps infinitesimi in ciascuno dei quali si puo' assumere che la pressione esterna rimanga costante. Il lavoro totale si ottiene quindi dalla somma di tutti i contributi infinitesimi.



Matematicamente, cio' significa calcolare il seguente integrale:

$$\begin{aligned}
 w &= \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_i -P_{ext,i} \Delta V \\
 &= - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV
 \end{aligned}$$

Chiaramente, questo integrale si puo' calcolare solo se si conosce come la pressione esercitata dall'ambiente sul sistema varia in funzione del volume del sistema.

Calcolo del lavoro per alcuni processi

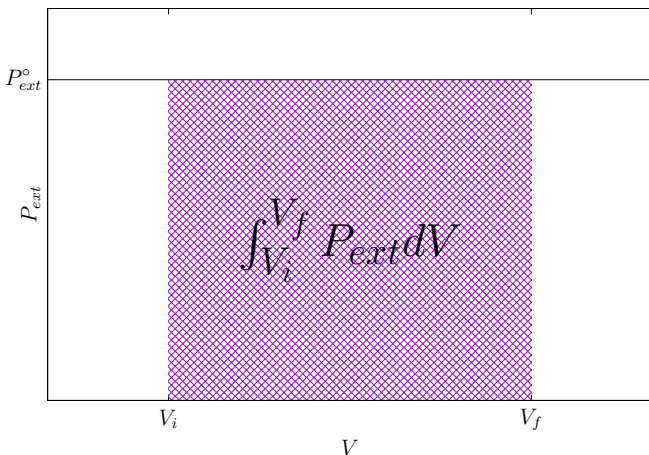
- **Lavoro di volume isobaro.**

Se durante un processo in cui il sistema varia il suo volume la pressione esterna resta costante al valore P_{ext}° , allora il calcolo del lavoro diventa banale:

$$\begin{aligned}w &= - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext}^\circ dV \\ &= -P_{ext}^\circ \int_{V_i}^{V_f} dV \\ &= -P_{ext}^\circ \Delta V\end{aligned}$$

con $\Delta V = V_f - V_i$.

Il processo si puo' rappresentare su un piano cartesiano in cui l'ascissa rappresenta il volume e l'ordinata la pressione P_{ext} esercitata dall'ambiente sul sistema. Un diagramma di questo genere viene detto "diagramma indicatore".



Gli stati iniziale e finale del processo sono rappresentati sul diagramma dai due punti di coordinate (V_i, P_{ext}^o) e (V_f, P_{ext}^o) , rispettivamente.

Il percorso seguito dal sistema per andare dallo stato iniziale allo stato finale e' il segmento orizzontale che congiunge i due corrispondenti punti sul diagramma.

Il lavoro compiuto dal sistema e' l'area del rettangolo mostrato nella figura (cambiata di segno).

- **Lavoro di volume reversibile.**

Se la variazione di volume avviene in modo reversibile, allora, per definizione di reversibilita', in ogni istante il sistema e l'ambiente sono in equilibrio (p. 24)

e quindi la pressione esercitata dall'ambiente sul sistema, P_{ext} , e' uguale a quella esercitata dal sistema sull'ambiente, P (notate che questo non e' vero, in generale, per un processo irreversibile):

$$P_{ext} = P$$

Quindi, per un processo reversibile, si ha:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

A questo punto, se si conosce come P , la pressione esercitata dal sistema, varia in funzione del volume V (in condizioni di equilibrio), si puo' risolvere l'integrale e trovare il lavoro.

Cio' e' particolarmente facile per il gas perfetto, per il quale vale la semplice equazione di stato che abbiamo visto.

- **Espansione isoterma reversibile del gas perfetto.**

Nel caso del gas perfetto, la relazione che lega la pressione al volume in condizioni di equilibrio e':

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

Se un gas ideale si espande isotermicamente e reversibilmente, allora il calcolo dell'integrale è banale:

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \\ &= - \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (\text{per l'ipotesi di reversibilit\`a}) \\ &= - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad (\text{gas ideale}) \\ &= -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV \\ &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Da cui si vede che:

espansione

$V_f > V_i \Rightarrow \ln(V_f/V_i) > 0 \Rightarrow w < 0$: il gas compie lavoro sull'ambiente e la sua energia diminuisce

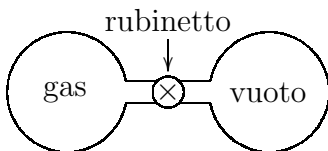
compressione

$V_f < V_i \Rightarrow \ln(V_f/V_i) < 0 \Rightarrow w > 0$: l'ambiente compie lavoro sul gas e l'energia di quest'ultimo cresce.

- **Espansione libera.**

Si intende con questo termine un'espansione del sistema contro una pressione nulla (cioe', in pratica, nel vuoto).

L'espansione libera si puo' realizzare sperimentalmente connettendo tramite un rubinetto, inizialmente chiuso, due recipienti di cui uno e' riempito da un gas e l'altro e' evacuato:



Aperto il rubinetto, il gas si espande fino ad occupare omogeneamente entrambi i recipienti e durante il processo la pressione esercitata dall'ambiente sul gas e' chiaramente nulla.

Per questo caso, essendo $P_{ext} = 0$, segue anche che $w = 0$, cioe' il gas non compie alcun lavoro.

Se ci pensate, la cosa e' intuitiva: se il sistema si espande in assenza di una forza che lo contrasti, non deve fare alcuna "fatica" e quindi non fa lavoro.

L'espansione libera e' un processo intrinsecamente irreversibile: basta infatti pensare che la driving force, che in questo caso e' la differenza di pressione, non solo non e' infinitesima, ma e' la massima possibile, essendo nulla la pressione esercitata dall'ambiente (riguardate il terzo criterio di reversibilita' a p. 27).

L'energia interna del gas perfetto

- Il gas perfetto e' costituito, per definizione, da molecole che non interagiscono fra loro (quindi possiedono solo energia cinetica, la loro energia potenziale di interazione reciproca e' nulla). Cio' rende possibile ricavare molto semplicemente l'espressione per la sua energia interna grazie ad un teorema della meccanica statistica classica noto come **teorema dell'equipartizione dell'energia**.
- Il teorema dell'equipartizione si applica ad un insieme di un numero molto grande (teoricamente infinito) di particelle classiche (cioe': prive di qualsiasi effetto quantistico) che:
 - ⇒ siano in equilibrio termico a una certa temperatura T
 - ⇒ possano solo traslare e/o ruotare
 - ⇒ non interagiscano fra loro

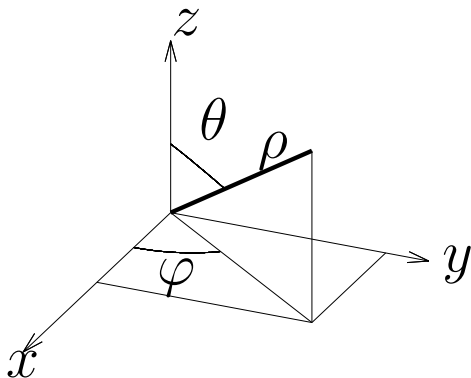
Per tale insieme di particelle, il teorema dell'equipartizione afferma che *l'energia media di ciascuna particella e' pari a $(1/2) kT$ moltiplicato per il numero di gradi di liberta' della particella* (k e' la costante di Boltzmann, legata alla costante universale dei gas dalla relazione: $\mathcal{N}k = R$, dove \mathcal{N} e' il numero di Avogadro).

- Per “grado di liberta' ” si intende una variabile indipendente necessaria a specificare il moto traslazionale o rotazionale della particella. In parole povere, il moto traslazionale ha sempre 3 gradi di liberta' perche' servono le 3 coordinate spaziali x, y, z per definire la posizione della particella.

Il moto rotazionale puo' avere 0, 2 o 3 gradi di liberta':

- 0 se la particella e' puntiforme: in questo caso non ha moto rotazionale. E' il caso del gas perfetto monoatomico.
- 2 se la particella e' lineare: in questo caso il suo moto rotazionale puo' essere sempre descritto con 2 sole coordinate angolari. Infatti, se considerate il solo moto rotazionale di un oggetto lineare, potete sempre fissare uno dei suoi due estremi all'origine del sistema di riferimento; allora, la posizione dell'altro estremo, ad esempio in coordinate sferiche, richiedereb-

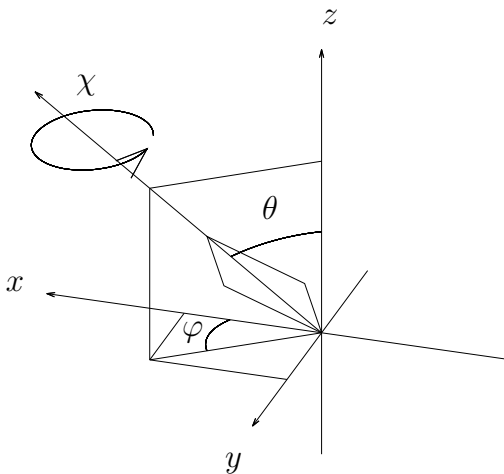
be la specifica di ρ , θ e φ . Tuttavia, siccome la distanza fra i due estremi e' fissa, la coordinata ρ rimane costante ed e' sufficiente specificare solo θ e φ (cioe', appunto, 2 coordinate invece di 3). E' il caso del gas perfetto costituito da molecole biatomiche o poliatomiche lineari.



- 3 se la particella ha una struttura non lineare (planare o tridimensionale).

In questo caso il suo moto rotazionale puo' essere descritto ancorando un punto all'origine e specificando, come nel caso precedente, gli angoli φ e θ formati da un qualsiasi asse passante per la particella e per l'origine con gli assi x e z , rispettivamente. Tuttavia, in aggiunta rispetto al caso precedente, ora la particella puo' ruotare anche attorno all'asse preso come riferimento (guardate la figura, dove

e' rappresentato un rettangolo un cui vertice e' fissato all'origine): per descrivere questa ulteriore possibilita' di rotazione e' necessario specificare un terzo angolo χ .



- Le particelle costituenti un gas ideale possono solo traslare e/o ruotare e non interagiscono fra loro *per definizione*. Ne segue che un gas ideale in condizioni di equilibrio soddisfa i requisiti per poter applicare il teorema dell'equipartizione.
- Cominciamo con lo scrivere l'energia interna del gas ideale come la somma di un termine U_k che tiene conto della sola energia cinetica di traslazione e ro-

tazione delle molecole e un termine U_o che contiene tutti gli altri contributi che assumiamo costanti (in questi contributi **non** e' compresa l'energia potenziale di interazione fra le particelle: come detto sopra, tale energia non esiste per un gas ideale):

$$U = U_k + U_o$$

- Siccome nel gas perfetto non ci sono interazioni intermolecolari (in presenza delle quali il teorema di equipartizione non vale), la parte della sua energia interna dovuta solo alla traslazione e rotazione delle particelle, U_k , si puo' esprimere grazie al teorema dell'equipartizione.

Il valore u_k dell'energia (cinetica) media di una singola particella del gas ideale sara' dato dalla somma di 3 contributi ($1/2 kT$) che tengono conto dei 3 gradi di liberta' traslazionali (sempre presenti) e di 0, 2 o 3 altri contributi ($1/2 kT$), a seconda che il gas ideale sia costituito, rispettivamente, da particelle monoatomiche, poliatomiche lineari oppure poliatomiche non lineari:

$$u_{k(\text{monoatomico})} = \overbrace{\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT}^{\text{3 gradi traslazionali}}$$

$$\begin{aligned}
 & + \underbrace{0 + 0 + 0}_{0 \text{ gradi rotazionali}} \\
 = & \frac{3}{2} kT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u_{k(\text{poliatomico lin.})} & = \underbrace{\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT}_{3 \text{ gradi traslazionali}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + 0}_{2 \text{ gradi rotazionali}} \\
 = & \frac{5}{2} kT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u_{k(\text{poliatomico 3D})} & = \underbrace{\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT}_{3 \text{ gradi traslazionali}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT}_{3 \text{ gradi rotazionali}} \\
 = & 3 kT
 \end{aligned}$$

In modo conciso possiamo scrivere:

$$u_k = \alpha kT$$

con:

$$\alpha = \frac{3}{2} \quad \text{gas monoatomico}$$

$$\alpha = \frac{5}{2} \quad \text{gas poliatomico lineare}$$

$$\alpha = 3 \quad \text{gas poliatomico non lineare}$$

Quanto scritto sopra vale per una singola particella; per n moli di gas ideale (ricordate che $\mathcal{N}k = R$) si avra':

$$U_k = n\mathcal{N}(\alpha kT) = \alpha nRT$$

Infine, per l'energia interna del gas ideale si puo' scrivere:

$$\begin{aligned} U &= U_k + U_o \\ &= \alpha nRT + U_o \end{aligned}$$

Dalla relazione ottenuta si vede che U_o puo' essere interpretata come l'energia interna a $T = 0 \text{ K}$, quando

non ci sono piu' moti molecolari (e quindi $U_k = 0$) e resta solo il contributo all'energia interna dovuto ai legami nelle molecole, agli atomi, alle particelle subatomiche etc. Tutti questi contributi rimangono costanti durante il moto traslazionale e rotazionale delle particelle del gas.

- Se ci pensate, il teorema dell'equipartizione non e' poi cosi' "astruso". Per semplicita', immaginate un gas ideale monoatomico, costituito quindi da particelle che possiedono solo tre gradi di liberta' traslazionale. Se a un certo istante di tempo una particella di gas si sta muovendo lungo x , la sua velocita' non ha componenti lungo y e z . Tuttavia, a causa della presenza di tutte le altre particelle, la particella in questione urtera' qualche altra particella, cambiando cosi' direzione. Siccome il numero di particelle e' molto grande, la particella considerata subira' un numero molto grande di urti, "visitando" cosi' tutte le possibili direzioni di moto. Dovrebbe essere intuitivo realizzare che, in tal modo, il valore *medio* della velocita' nelle 3 direzioni (x, y, z) diventera' lo stesso, e quindi sara' lo stesso il contributo di ciascuna componente della velocita' (cioe', di ciascun grado di liberta') all'energia cinetica E_k della particella:

$$E_k = \frac{1}{2}m |\vec{v}|^2 = \frac{1}{2}m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$= \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

con:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2$$

- Con riferimento a quanto appena detto sopra, il teorema dell'equipartizione afferma che il valore comune dei tre contributi (x, y, z) all'energia cinetica della particella e' pari a $(1/2)kT$, cioe':

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}kT$$

da cui si vede che la velocita' media con cui si muovono le particelle costituenti un gas ideale e' in relazione (solo) con la temperatura e cresce al crescere di essa.

Questo risultato (cioe' che la temperatura e' legata ai moti molecolari), ottenuto per il caso particolare di un gas ideale monoatomico, e' di carattere completamente generale e resta valido per qualsiasi sistema termodinamico.

- Una considerazione importante per il gas perfetto e' che la sua energia interna dipende **solo** dalla temperatura (come mostrato sopra): siccome non ci sono

interazioni intermolecolari (che dipendono dalla distanza reciproca delle particelle), la distanza intermolecolare, e quindi il **volume** in cui il gas perfetto si trova confinato o la **pressione** a cui esso si trova sottoposto, non hanno alcuna influenza sull'energia interna.

L'indipendenza dell'energia interna del gas perfetto dal volume e dalla pressione e' espressa matematicamente da:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

Sistemi a volume costante

- Spesso si ha a che fare con processi **isocori**, cioè processi durante i quali il volume del sistema rimane (o viene fatto rimanere) costante.
- In tal caso, il lavoro di espansione e' nullo ($\delta w_{esp} = -P_{ext}dV = 0$). Se non ci sono altre forme di lavoro (ad esempio lavoro elettrico), dal primo principio si ricava:

$$dU = \delta q + \cancel{\delta w} \quad \begin{array}{c} (= 0) \\ \downarrow \end{array}$$

$$= \delta q_v$$

ovvero, per un processo finito:

$$\Delta U = q_v$$

dove l'indice $_v$ ricorda che il processo deve essere a volume costante.

- Quindi: per processi isocori e in assenza di lavoro extra (cioè lavoro diverso dal lavoro di espansione), la variazione di energia interna è uguale al calore scambiato.
- Cio' è molto intuitivo. Pensate al riscaldamento di un gas chiuso in un recipiente. Se il volume non può cambiare, tutta l'energia acquistata dal gas sotto forma di calore verrà necessariamente incamerata sotto forma di energia cinetica (e potenziale, se il gas è reale) delle molecole, cioè sotto forma, appunto, di energia interna.

Viceversa, se il volume del recipiente può cambiare (ad esempio il solito cilindro con pistone), il gas acquista calore ma contemporaneamente si espande: la sua energia interna aumenta, ma di meno che nel caso isocoro, perché una parte del calore acquistato

viene utilizzato per compiere il lavoro di espansione; quindi in questo caso:

$$\Delta U < q$$

- Notate che, dalla:

$$\Delta U = q_V$$

segue che, per processi isocori in assenza di lavoro extra, il calore ha le caratteristiche di una funzione di stato (perché la quantità di calore scambiata è uguale alla variazione di U , che è una funzione di stato) e quindi la quantità di calore scambiata in tali condizioni non dipende dal cammino percorso dal sistema.

- In termodinamica (come in qualsiasi altra branca della scienza) è utile definire grandezze che siano misurabili sperimentalmente. Per il caso dei processi isocori, si definisce la **capacità termica a volume costante** come:

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

- Il significato di questa grandezza e': aumento dell'energia interna del sistema per aumento unitario di temperatura, a volume costante.
- La capacita' termica a volume costante e' una grandezza estensiva, essendo definita in termini dell'energia interna, che e' una grandezza estensiva.

Talvolta viene usata la capacita' termica a volume costante **molare**:

$$\begin{aligned}
 C_{V,m} &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\
 &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V
 \end{aligned}$$

Questa e' ovviamente una grandezza intensiva, come tutte le grandezze molari, cioe' definite "per mole" di sistema.

- Se l'andamento dell'energia interna con la temperatura fosse lineare, la capacita' termica a volume costante potrebbe essere definita piu' semplicemente come rapporto fra quantita' finite:

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V$$

Siccome però, in generale, l'energia interna **non** varia linearmente con la temperatura, C_V deve essere definita in termini differenziali (cioè con una derivata). (È esattamente lo stesso motivo per cui la velocità di un punto materiale non può essere definita semplicemente come $v = (\Delta s / \Delta t)$, ma come $v = (ds / dt)$, perché lo spazio percorso in un dato intervallo di tempo non è, in generale, costante, ma dipende dall'intervallo di tempo considerato)

- Tuttavia, l'andamento della funzione $U = U(T)$ (a V costante) si discosta poco dalla linearità. Ciò consente di approssimare la derivata che definisce la capacità termica ad un rapporto fra incrementi finiti:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V$$

quando l'intervallo di temperatura considerato è sufficientemente piccolo.

Tenendo presente che $\Delta U = q_V$ (a volume costante) si ha:

$$C_V \approx \frac{q_V}{\Delta T} \quad (\text{a volume costante})$$

- Questa ultima relazione consente la misura sperimentale della capacità termica a volume costante: basta

fornire al sistema (chiuso in un recipiente a volume costante) una quantità nota di calore (misurabile con un **calorimetro**) e misurare la corrispondente variazione di temperatura (con un termometro). Il rapporto delle due grandezze misurate fornisce la capacità termica.

- Sempre dall'ultima relazione possiamo ricavare una semplice interpretazione della capacità termica (a volume costante): in pratica, essa ci dice quanto è *capace* il sistema di assorbire calore variando meno possibile la sua temperatura.

Una capacità termica elevata vuol dire che il sistema può assorbire una grande quantità di calore (q_V grande), variando di poco la sua temperatura (ΔT piccola). Una capacità termica piccola significa che basta fornire una piccola quantità di calore al sistema (q_V piccolo) per farne variare di molto la temperatura (ΔT grande).

- Notate: la capacità termica può diventare **infinita** se fornendo calore al sistema (q_V finito), la sua temperatura non varia ($\Delta T = 0$). Ciò si verifica nelle transizioni di stato, come ad esempio l'ebollizione o la fusione. In questi casi, da un punto di vista microscopico, succede che il calore fornito al sistema non viene utilizzato per aumentarne la temperatura, ma per vincere le forze intermolecolari e consentire

quindi il passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa (nell'ebollizione) o dalla fase solida a quella liquida (nella fusione).

- Perché la conoscenza della capacità termica a volume costante di un sistema termodinamico è utile?

Poiché essa consente di calcolare le variazioni di energia interna subite dal sistema in seguito a variazioni di temperatura in processi isocori:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= C_V \\ dU &= C_V dT \\ \int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT\end{aligned}$$

Se la variazione di temperatura è piccola, si può assumere che C_V sia indipendente dalla temperatura e quindi:

$$\Delta U = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

- La capacità termica a volume costante del gas ideale si ricava immediatamente dal momento che conosciamo l'espressione analitica della funzione che lega l'energia interna alla temperatura:

$$U = \alpha nRT + U_0 \quad \left(\alpha = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, 3 \right)$$

Quindi:

$$\begin{aligned} C_{V,(\text{gas ideale})} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} (\alpha nRT + U_0) \right)_V \\ &= \alpha nR \end{aligned}$$

La capacità termica del gas ideale è indipendente dalla temperatura e vale $(3/2)nR$ se il gas ideale è monoatomico, $(5/2)nR$ se il gas ideale è costituito da molecole lineari e $3nR$ se il gas ideale è costituito da molecole tridimensionali.

I sistemi a pressione costante e l'entalpia

- Abbiamo visto che per i processi isocori il calore scambiato coincide con la variazione di energia interna del sistema (a patto, ricordiamolo, che non ci sia lavoro extra). Questo fatto e' molto comodo: cioe' e' utile poter identificare una quantita' di calore con la variazione di una funzione di stato.
- Un'altra classe di processi molto comuni (anche piu' comuni di quelli isocori) e' quella dei processi **isobari**, cioe' processi che avvengono a pressione costante.
- Per farvi un'idea di quanto comuni siano i processi isobari, pensate solo che qualsiasi processo che avvenga all'atmosfera (ad esempio una reazione chimica che avviene in un beaker aperto) e' un processo isobaro.
- Come per i processi isocori, anche per quelli isobari sarebbe comodo poter identificare il calore scambiato con la variazione di una funzione di stato.

Tale funzione di stato non puo' essere l'energia interna, perche' in un processo isobaro, in generale, si ha variazione di volume e quindi lavoro di espansione, per cui, dalla relazione:

$$dU = \delta q + \delta w$$

segue che $\delta q \neq dU$ (perché δw , in generale, è diverso da zero).

- È però possibile definire una nuova funzione di stato la cui variazione in un processo isobaro è uguale al calore scambiato, parallelamente all'energia interna per il caso dei processi isocori. Tale funzione si chiama **entalpia**, è indicata normalmente con il simbolo H ed è definita così:

$$H = U + PV$$

- Che l'entalpia sia una funzione di stato segue banalmente dal fatto che è definita in termini di altre funzioni di stato.
- È facile vedere che per un processo che avvenga nelle seguenti condizioni:
 - pressione costante
 - sistema e ambiente in equilibrio meccanico, cioè la pressione P_{ext} esercitata dall'ambiente sul sistema è ad ogni istante uguale alla pressione P esercitata dal sistema sull'ambiente

- solo lavoro di volume

la variazione di entalpia e' uguale al calore scambiato.

- Notate che la seconda condizione (sistema e ambiente in equilibrio meccanico), non significa che il processo deve essere reversibile; pensate ad una reazione chimica che avviene in un beaker aperto all'atmosfera: si tratta di un processo spontaneo (quindi irreversibile) in cui pero' sistema e ambiente sono in equilibrio meccanico e la pressione e' costante.

La reversibilita' e' una condizione piu' stringente di quella che richiediamo in questo contesto.

- Per un processo infinitesimo, la variazione di entalpia e' data dal suo differenziale:

$$dH = d(U + PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta q + \delta w + PdV + VdP \quad (\text{per il primo principio})$$

Ora supponiamo che nel processo non venga compiuto lavoro extra, ma solo lavoro di espansione.

Siccome durante il processo la pressione rimane costante (e supponiamo che sistema e ambiente sia-

no in equilibrio meccanico), detta P_{ext} la pressione esercitata dall'ambiente sul sistema, dovrà essere:

$$P_{ext} = P$$

e quindi per il lavoro di espansione si deve avere:

$$\delta w = -P_{ext}dV = -PdV$$

Notate: l'espressione per il lavoro di espansione è la stessa che si avrebbe per un processo reversibile (p. 144), ma in questo caso **non** stiamo facendo alcuna ipotesi sulla natura reversibile o meno del processo: semplicemente, a pressione costante e in condizioni di equilibrio meccanico fra sistema e ambiente, l'espressione del lavoro di volume risulta identica a quella che si avrebbe per un processo reversibile.

Sostituendo più sopra si ottiene:

$$\begin{aligned}dH &= \delta q - PdV + PdV \\dH &= \delta q_P\end{aligned}$$

dove l'indice P ricorda che il processo è isobaro.

- L'espressione ottenuta e' valida per un processo infinitesimo. Per un processo finito, si avra', integrando ambo i membri:

$$\Delta H = q_P$$

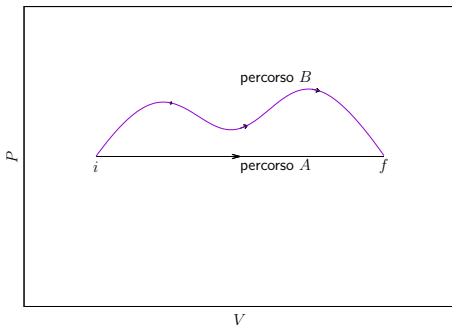
- Notate ancora che la relazione $\Delta H = q_P$ vale solo per processi isobari; tuttavia, per *qualsiasi* processo la variazione di entalpia e' perfettamente definita (l'entalpia e' una funzione di stato): semplicemente, se il processo e' isobaro, allora la variazione di entalpia coincide con il calore scambiato; se invece il processo non e' isobaro, allora la variazione di entalpia *non* e' uguale al calore scambiato.

Per chiarire ulteriormente questo punto (guardate la figura): supponete che il sistema passi dallo stato i allo stato f attraverso due diversi processi, uno isobaro (percorso A) e uno non isobaro (percorso B). Allora, la variazione di entalpia sara' sempre la stessa, mentre il calore scambiato nei due casi sara' diverso (perche' il calore *non* e' una funzione di stato):

$$\begin{aligned} \Delta H_A &= \Delta H_B \quad (\text{perche' } H \text{ e' funzione di stato}) \\ q_A &= \Delta H_A \quad (\text{perche' il processo e' isobaro}) \end{aligned}$$

ma:

$$q_B \neq \Delta H_B = \Delta H_A \quad (\text{perche' il processo non e' isobaro})$$



- L'entalpia del gas ideale.

Dalla definizione dell'entalpia e dalla espressione ricavata per l'energia interna di un gas ideale grazie al teorema dell'equipartizione, si ricava immediatamente l'espressione dell'entalpia del gas ideale:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ &= U_o + \alpha nRT + PV \\ &= U_o + \alpha nRT + nRT \\ &= U_o + (\alpha + 1) nRT \quad \left(\alpha = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, 3 \right) \end{aligned}$$

Come l'energia interna, anche l'entalpia di un gas ideale dipende solo dalla temperatura (oltre che, naturalmente, dalla quantità di gas, espressa da n : l'entalpia è una grandezza estensiva)

- In modo analogo a quanto visto per la capacità termica a volume costante, si definisce la **capacità termica a pressione costante** come:

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

e la capacità termica a pressione costante molare:

$$\begin{aligned} C_{P,m} &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \\ &= \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

- In modo analogo a quanto visto per la capacità termica a volume costante, assumendo che la funzione $H = H(T)$ (a P costante) sia praticamente lineare, si ha:

$$C_P \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_P$$

$$= \frac{q_P}{\Delta T} \quad (\text{a pressione costante})$$

e quindi la misura sperimentale della capacita' termica a pressione costante puo' essere effettuata misurando il calore fornito al sistema (mantenuto a pressione costante) e la corrispondente variazione di temperatura.

- La capacita' termica a pressione costante cosi' determinata consente poi di calcolare le variazioni di entalpia causate da variazioni di temperatura per processi isobari:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P &= C_P \\ dH &= C_P dT \\ \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \end{aligned}$$

Se la variazione di temperatura e' piccola, si puo' assumere che C_P sia indipendente dalla temperatura e quindi:

$$\Delta H = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$
$$\Delta H = C_P \Delta T$$

Se non si puo' assumere che C_P sia costante, se ne puo' approssimare la dipendenza dalla temperatura con equazioni empiriche, come ad esempio:

$$C_P(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

con a, b, c coefficienti empirici determinati tramite best fit di dati sperimentali.

In questo caso:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT \\ &= \left[aT + b \frac{T^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{T_1}^{T_2}\end{aligned}$$

- Analogamente a quanto visto per la capacita' termica a volume costante, anche per quella a pressione costante e' facile ricavare l'espressione analitica per il gas ideale:

$$\begin{aligned}
 C_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial T} (U_o + (\alpha + 1) nRT) \right)_P \\
 &= (\alpha + 1) nR
 \end{aligned}$$

- Per il gas ideale si ha pertanto:

$$\begin{aligned}
 C_P - C_V &= (\alpha + 1) nR - \alpha nR \\
 &= nR
 \end{aligned}$$

- E' ragionevole che sia $C_P > C_V$?

In effetti cio' si trova non solo per il gas ideale ma praticamente sempre, per qualsiasi sistema. Qualsiasi sistema riscaldato a pressione costante si dilata. Allora, per la stessa quantita' di calore assorbito, l'incremento di temperatura a pressione costante sara' minore di quello a volume costante perche' a

pressione costante, parte del calore assorbito viene restituito all'ambiente (quindi esce nuovamente dal sistema) sotto forma di lavoro di espansione; nel caso del riscaldamento a volume costante, invece, tutto il calore assorbito resta nel sistema come incremento dell'energia interna.

In sintesi:

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P > \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = C_V$$

perche', a parita' di δq :

$$(dT)_P < (dT)_V$$

Termochimica

- Un'applicazione pratica del primo principio della termodinamica in ambito specificamente chimico e' quella che viene chiamata **termochimica**.
- La termochimica studia il calore scambiato durante le reazioni chimiche e/o le transizioni di stato (evaporazione, fusione, sublimazione etc.)

- Come abbiamo visto in generale, dalla misura del calore assorbito o prodotto da un processo chimico si puo' risalire alla corrispondente variazione di energia interna (se il processo avviene a volume costante) o di entalpia (se il processo avviene a pressione costante).

Ricordiamo (p. 94) che un processo in cui il sistema assorbe calore viene detto *endotermico*, mentre un processo in cui il sistema cede calore all'ambiente viene detto *esotermico*.

- Viceversa, se si conosce la variazione di energia interna o di entalpia, si puo' prevedere quanto calore verra' assorbito o prodotto dal processo chimico. Questa informazione ha delle ricadute pratiche estremamente importanti.
- Siccome la maggior parte dei processi chimici di interesse industriale e pratico avviene a pressione costante, normalmente si e' interessati alle variazioni di entalpia.
- Dal punto di vista termodinamico, un processo chimico (una reazione o un cambiamento di stato fisico) consiste nella trasformazione dei reagenti nei prodotti.

Cioe', lo stato iniziale del sistema e' costituito dai reagenti in certe condizioni di temperatura, pressione e volume, e lo stato finale e' costituito dai prodotti in

altre (in generale, diverse) condizioni di temperatura, pressione e volume.

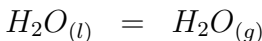
La variazione di entalpia per un processo chimico:

$$\text{reagenti} = \text{prodotti}$$

e' dunque data da:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{stato finale}} - H_{\text{stato iniziale}} \\ &= H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}\end{aligned}$$

Ad esempio, per l'ebollizione di 1 *mol* di acqua, descritta da:



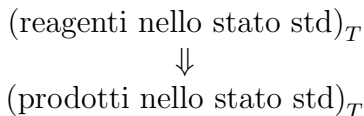
si ha:

$$\Delta H = H_{(1 \text{ mol } H_2O_{(g)})} - H_{(1 \text{ mol } H_2O_{(l)})}$$

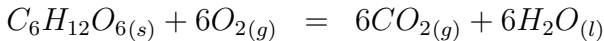
- Siccome l'entalpia dei reagenti e dei prodotti dipende dalle condizioni di temperatura e pressione, per avere dei dati uniformi si considera normalmente la variazione di entalpia in **condizioni standard**.

Lo stato standard di una sostanza ad una data temperatura consiste nella sostanza pura, cioè non mescolata ad altre sostanze, alla pressione di 1 *bar* (la cosiddetta pressione standard, indicata con P^\ominus)

La variazione *standard* di entalpia per un processo chimico, ΔH^\ominus , è definita come la variazione di entalpia che ha luogo quando i reagenti non mescolati nel loro stato standard e a una certa temperatura si trasformano nei prodotti non mescolati, anch'essi nel loro stato standard e alla stessa temperatura:



- Ad esempio, per la reazione:



a 298 K, la variazione standard di entalpia è:

stato iniziale \Rightarrow stato finale

1 *mol* di
 $C_6H_{12}O_{6(s)}$
 non mescolate
 a $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e
 298 *K*

6 *mol* di $CO_{2(g)}$
 non mescolate
 a $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e
 298 *K*

\Rightarrow

6 *mol* di $O_{2(g)}$
 non mescolate
 a $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e
 298 *K*

6 *mol* di $H_2O_{(l)}$
 non mescolate
 a $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e
 298 *K*

$$\Delta H^\ominus = H_{(6 \text{ mol } CO_{2(g)} \text{ a } 298 \text{ K e } 1 \text{ bar})} + H_{(6 \text{ mol } H_2O_{(l)} \text{ a } 298 \text{ K e } 1 \text{ bar})} - \left(H_{(1 \text{ mol } C_6H_{12}O_{6(s)} \text{ a } 298 \text{ K e } 1 \text{ bar})} + H_{(6 \text{ mol } O_{2(g)} \text{ a } 298 \text{ K e } 1 \text{ bar})} \right)$$

ovvero, in termini di entalpie *molari* standard a 298 *K*:

$$\Delta H^\ominus = 6H_{CO_2,298}^\ominus + 6H_{H_2O,298}^\ominus - \left(H_{C_6H_{12}O_6,298}^\ominus + 6H_{O_2,298}^\ominus \right)$$

- Notate che le condizioni standard fissano la pressione al valore di 1 *bar*, mentre la temperatura puo' essere qualsiasi. Normalmente, per i dati riportati nelle tabelle di entalpie standard viene specificata esplicitamente la temperatura a cui i dati si riferiscono. Tale temperatura e' spesso di 298.15 *K* (25 *C*).
- La variazione standard di entalpia per i cambiamenti di stato viene detta **entalpia standard di transizione**: avremo l'entalpia standard di evaporazione, di fusione, di sublimazione etc.
- Notate: si chiama **entalpia** standard di transizione ma, per definizione, e' una **variazione** di entalpia, non un valore assoluto
- Le entalpie standard di transizione sono normalmente riportate alla temperatura della transizione di stato stessa. Ad esempio, sulle tabelle termodinamiche normalmente si trova l'entalpia standard di ebollizione dell'acqua a 373.15 *K* (100 *C*) e la sua entalpia standard di fusione a 273.15 *K* (0 *C*).
- La legge di Hess.

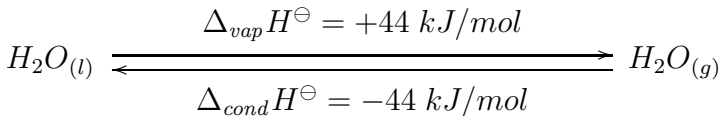
Essendo l'entalpia una funzione di stato, la sua variazione non dipende dal percorso. Questo implica che se una reazione chimica o una transizione di stato e' ottenibile come successione di due o piu' processi, la

variazione di entalpia per il processo globale si ottiene sommando le variazioni entalpiche dei processi componenti.

Questa proprietà viene spesso citata come “legge di Hess”, dal nome del chimico svizzero-russo Germain Henri Hess, che la scoprì due anni prima che venisse enunciato il primo principio della termodinamica. Senza nulla togliere alla geniale intuizione di questo ricercatore, notate tuttavia che essa è una banale conseguenza del fatto che l’entalpia è una funzione di stato.

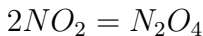
- Sempre per il fatto che l’entalpia è una funzione di stato, le variazioni di entalpia per un processo e per il suo inverso (ad esempio la vaporizzazione e la condensazione), sono uguali in valore assoluto ma hanno segno opposto.

Ad esempio, visto che l’entalpia standard di vaporizzazione dell’acqua a 298 K è $+44\text{ kJ/mol}$, l’entalpia standard di condensazione dell’acqua alla stessa temperatura deve essere -44 kJ/mol :

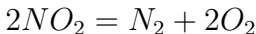


- Un esempio di applicazione della legge di Hess.

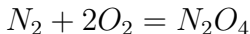
La reazione di dimerizzazione del diossido di azoto:



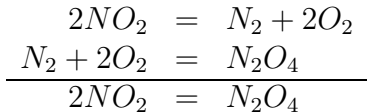
puo' essere "scomposta" in due stadi: nel primo il diossido di azoto si decompone ad azoto e ossigeno elementari:



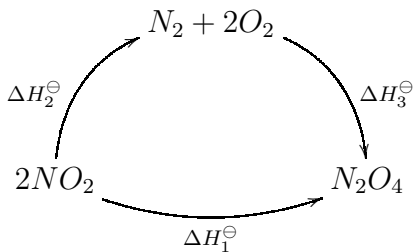
Nel secondo stadio l'azoto e l'ossigeno si ricombinano per dare il prodotto finale:



Naturalmente, la somma dei due stadi "parziali" e' uguale alla reazione complessiva:



La reazione complessiva e quella in due stadi sono due diversi percorsi che collegano lo stesso stato iniziale ($2NO_2$) allo stesso stato finale (N_2O_4):



e quindi la variazione di entalpia lungo ciascuno di essi deve essere la stessa, ovvero:

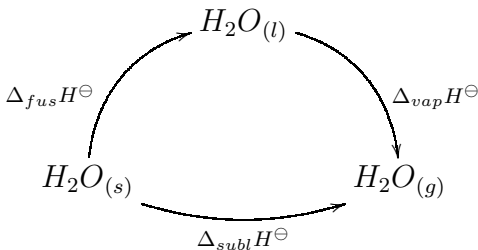
$$\Delta H_1^\ominus = \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus$$

- Un altro esempio di applicazione della legge di Hess alle transizioni di stato.

La sublimazione di un solido (passaggio dalla fase solida a quella gassosa) si può ottenere dalla sua fusione (transizione solido \rightarrow liquido) seguita dalla sua evaporazione (transizione liquido \rightarrow gas). Ad esempio, per l'acqua:

$$\begin{array}{rcl}
 H_2O_{(s)} & = & H_2O_{(l)} \quad \text{fusione} \\
 H_2O_{(l)} & = & H_2O_{(g)} \quad \text{evaporazione} \\
 \hline
 H_2O_{(s)} & = & H_2O_{(g)} \quad \text{sublimazione}
 \end{array}$$

Grazie al fatto che l'entalpia è una funzione di stato, si può pertanto scrivere:

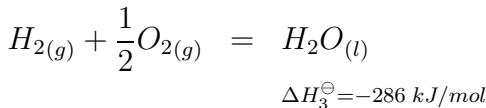
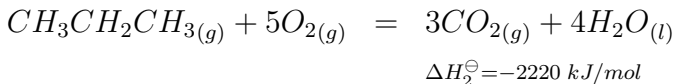
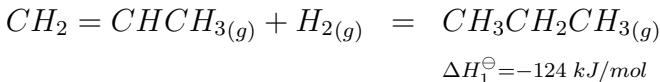


e quindi:

$$\Delta_{subl}H^{\ominus} = \Delta_{fus}H^{\ominus} + \Delta_{vap}H^{\ominus}$$

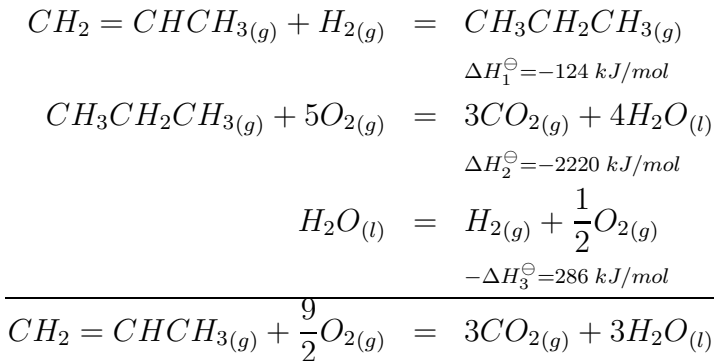
- Un esempio numerico.

Si conoscono i seguenti dati di entalpie standard di reazione a una certa temperatura:



Calcolate la variazione standard di entalpia per la reazione di combustione del propene.

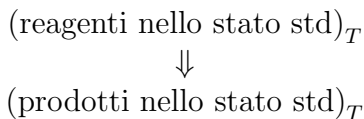
La combustione del propene si puo' scrivere come combinazione delle tre reazioni su scritte:



e quindi la variazione standard di entalpia cercata e' data dalla somma delle variazioni entalpiche delle reazioni componenti. Notate che ΔH_3^\ominus va preso col segno opposto perche' la reazione viene combinata in senso inverso (p. 181):

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\ominus &= \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus - \Delta H_3^\ominus \\
 &= -124 - 2220 + 286 \\
 &= -2058 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

- Come abbiamo visto, la variazione standard di entalpia per una reazione chimica e' la variazione di entalpia per il processo:



e quindi:

$$\Delta_R H^\ominus = H_{prodotti}^\ominus - H_{reagenti}^\ominus$$

- L'entalpia e' una grandezza estensiva e quindi la variazione standard di entalpia per una reazione dipende da quante moli di reagenti si trasformano in prodotti.

Normalmente, la variazione di entalpia viene riportata accanto all'equazione che rappresenta la reazione e si riferisce ad una mole degli "eventi reattivi" rappresentati dall'equazione stessa.

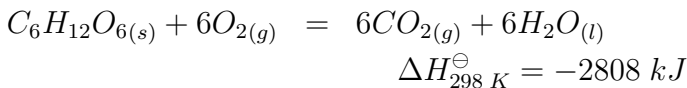
Ad esempio:



significa che, quando avviene 1 *mol* degli eventi descritti dall'equazione (e quindi 1 *mol* di glucosio reagisce con 6 *mol* di ossigeno trasformandosi completamente in 6 *mol* di CO_2 e 6 *mol* di H_2O , tutte le sostanze essendo non mescolate a 1 *bar* e 298 *K*), si liberano (il segno e' negativo) 2808 *kJ* di calore.

L'espressione della variazione di entalpia "per mole" ($-2808 \text{ kJ} / \boxed{\text{mol}}$) si riferisce al fatto che tale variazione si ha quando si verifica una mole degli eventi rappresentati dall'equazione chimica scritta a fianco. Detto in modo equivalente: quando l'equazione che rappresenta il processo avviene un numero di Avogadro di volte.

Il fatto che la variazione di entalpia si riferisce a una mole degli eventi rappresentati dall'equazione chimica viene talvolta sottinteso e si trova scritto semplicemente:



(notate: -2808 kJ invece che $-2808 \text{ kJ} / \boxed{\text{mol}}$)

- In generale, l'equazione che descrive una reazione chimica si puo' scrivere con la seguente notazione:

$$\begin{aligned} \nu_{R_1} R_1 + \nu_{R_2} R_2 + \cdots + \nu_{R_{N_R}} R_{N_R} \\ = \nu_{P_1} P_1 + \nu_{P_2} P_2 + \cdots + \nu_{P_{N_P}} P_{N_P} \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} R_i = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} P_i$$

dove:

R_i reagente i

P_i prodotto i

N_R numero delle specie reagenti

N_P numero delle specie prodotte

ν_{R_i} coefficiente stechiometrico del reagente i

ν_{P_i} coefficiente stechiometrico del prodotto i

Allora la variazione standard di entalpia per la reazione rappresentata dall'equazione data si puo' scrivere nel modo seguente:

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} H_{P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} H_{R_i}^\ominus$$

dove $H_{R_i}^\ominus$ e $H_{P_i}^\ominus$ sono le entalpie molari standard rispettivamente dei reagenti e dei prodotti.

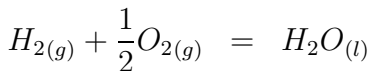
- L'equazione appena scritta non e' pero' utilizzabile direttamente per il calcolo di $\Delta_R H^\ominus$, perche' al secondo membro compaiono *i valori assoluti* delle entalpie di reagenti e prodotti, $H_{P_i}^\ominus$ e $H_{R_i}^\ominus$, che non si possono misurare: solo *le variazioni* di entalpia sono misurabili (ad esempio come quantita' di calore scambiate in processi isobari).

Vedremo ora come sia possibile esprimere $\Delta_R H^\ominus$ in funzione di altre *variazioni* di entalpia (le cosiddette entalpie standard di formazione) sperimentalmente accessibili e raccolte in tabelle molto estese.

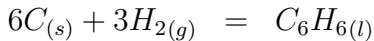
- L'entalpia standard di formazione.

L'entalpia standard di formazione, indicata con $\Delta_F H^\ominus$, e' definita come la variazione standard di entalpia che si ha per la reazione di formazione di un composto.

Per **reazione di formazione** si intende la reazione che porta alla formazione di 1 *mol* del composto considerato in un dato stato di aggregazione a partire *dai suoi elementi costitutivi* nella loro forma piu' stabile. Ad esempio, la reazione di formazione dell'acqua liquida a 298.15 K e':



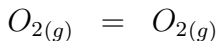
e quella del benzene alla stessa temperatura e':



Quindi l'entalpia standard di formazione dell'acqua e' la variazione di entalpia che si ha quando la reazione di formazione dell'acqua (scritta sopra) procede in condizioni standard (cioe' a $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e alla temperatura fissata) e cosi' via.

- Attenti a non farvi trarre in inganno dal nome: si chiama **entalpia** standard di formazione ma, per definizione, e' una **variazione** di entalpia, non un valore assoluto (infatti si indica con $\Delta_F H^\ominus$ e non con H_F^\ominus)
- L'entalpia standard di formazione per un elemento e' nulla.

Essa infatti corrisponde, per definizione, alla "reazione" in cui *un elemento si forma da se' stesso*. Ad esempio:



E' ovvio che questa equazione *non* rappresenta una trasformazione: stato iniziale e finale coincidono e quindi non ci puo' essere variazione di entalpia (ne' di qualsiasi altra funzione di stato).

- Perché sono utili le entalpie standard di formazione?
Esistono tabelle molto estese che riportano le entalpie standard di formazione per un numero enorme di composti.

La loro utilità sta nel fatto seguente:

qualsiasi reazione chimica può essere scritta come combinazione di reazioni di formazione

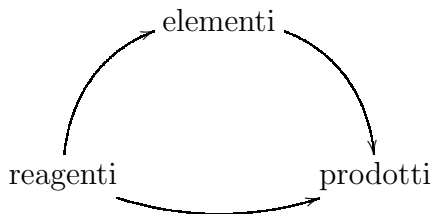
Alla luce di ciò e tenendo presente la legge di Hess (p. 180), dovrebbe essere chiaro che, note le entalpie standard di formazione pertinenti, possiamo ricavare l'entalpia standard per *qualsiasi* reazione.

Allora, invece di misurare e tabulare le variazioni di entalpia standard per *tutte* le possibili reazioni (ce n'è un numero decisamente enorme!), è sufficiente misurare e tabulare le variazioni di entalpia standard per le *sole* reazioni di formazione (anche di queste ce n'è un numero molto grande, ma sempre molto minore del numero di tutte le possibili reazioni).

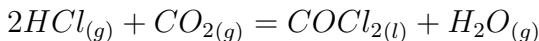
- Verifichiamo prima che qualsiasi reazione si può scrivere come combinazione di reazioni di formazione.

Questo è molto semplice: per qualsiasi reazione possiamo infatti immaginare un percorso equivalente che

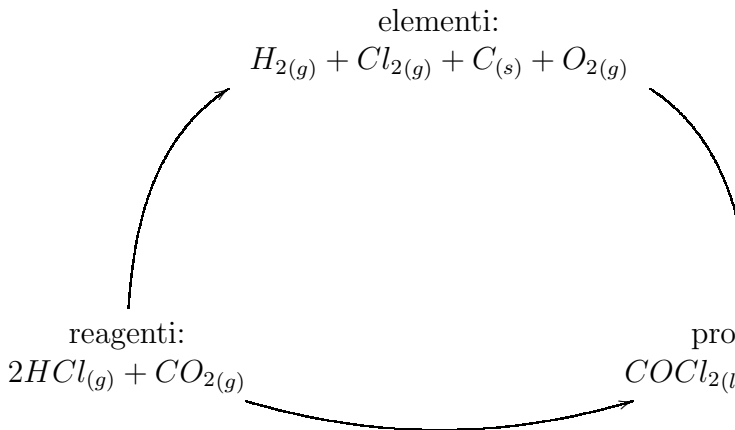
consiste nella dissociazione dei reagenti nei loro elementi e nella successiva ricombinazione di tali elementi per la formazione dei prodotti:



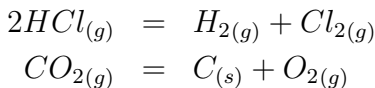
Ad esempio, per la reazione rappresentata da:



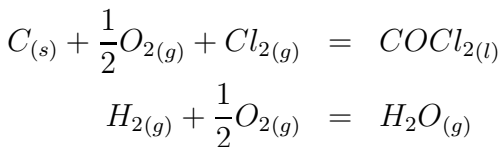
possiamo sempre immaginare un percorso equivalente consistente in:



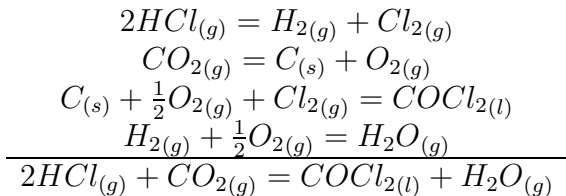
- Il primo stadio, e cioè' la dissociazione dei reagenti nei loro elementi, deve consistere nelle reazioni di formazione dei reagenti **scritte in senso inverso**:



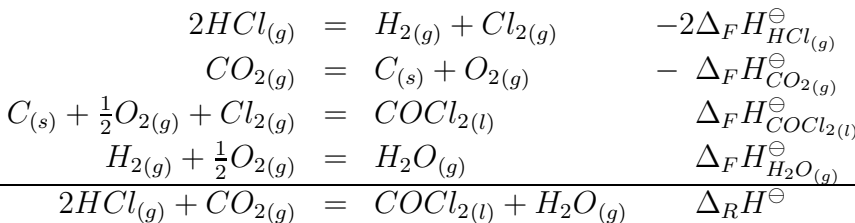
- Il secondo stadio, e cioè' la ricombinazione degli elementi per formare i prodotti, consisterà' invece nelle reazioni di formazione dei prodotti **scritte nel verso diretto**:



- Banalmente, la somma di tutte queste reazioni deve necessariamente dare la reazione di partenza:



- A questo punto si può applicare la legge di Hess per ricavare l'entalpia standard della reazione complessiva come la somma delle entalpie standard delle reazioni "componenti", cioè delle reazioni di formazione. Naturalmente, nel fare ciò, bisogna tenere conto degli eventuali coefficienti stechiometrici e del fatto che le reazioni di formazione per la decomposizione dei reagenti nei loro elementi costitutivi sono scritte in senso inverso, e quindi i corrispondenti valori di $\Delta_F H^\ominus$ vanno cambiati di segno:



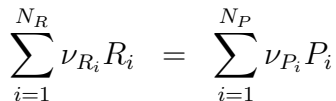
$$\begin{aligned}
 \Delta_R H^\ominus &= \Delta_F H_{COCl_{2(l)}}^\ominus + \Delta_F H_{H_2O_{(g)}}^\ominus \\
 &\quad - \left(2\Delta_F H_{HCl_{(g)}}^\ominus + \Delta_F H_{CO_{2(g)}}^\ominus \right)
 \end{aligned}$$

- Notate che $\Delta_F H_{HCl_{(g)}}^\ominus$ e $\Delta_F H_{CO_{2(g)}}^\ominus$ sono stati presi col segno meno, perché si riferiscono alle reazioni di formazione scritte in senso inverso.

Inoltre, la reazione di formazione di $HCl_{(g)}$ e' moltiplicata per 2, e quindi lo stesso fattore va applicato a $\Delta_F H_{HCl_{(g)}}^\ominus$ (perche' l'entalpia e' una grandezza termodinamica estensiva).

- Alla luce dell'esempio appena visto, e' facile generalizzare.

Per la reazione generica rappresentata da:

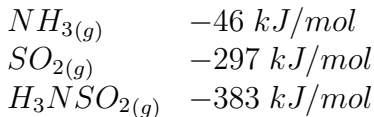


la variazione standard di entalpia puo' essere sempre scritta in funzione delle entalpie standard di formazione di reagenti e prodotti nel modo seguente:

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \Delta_F H_{P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \Delta_F H_{R_i}^\ominus$$

- Questa relazione e' "operativa", nel senso che ci consente di calcolare praticamente $\Delta_R H^\ominus$, avendo a disposizione tabelle di entalpie standard di formazione.
- Esempio.

Date le entalpie standard di formazione per i seguenti composti:



calcolate la variazione standard di entalpia per la reazione di decomposizione del complesso $H_3NSO_{2(g)}$ in $NH_{3(g)}$ e $SO_{2(g)}$.

La reazione bilanciata e':



Quindi:

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\ominus &= \Delta_F H^\ominus_{NH_{3(g)}} + \Delta_F H^\ominus_{SO_{2(g)}} - \Delta_F H^\ominus_{H_3NSO_{2(g)}} \\ &= -46 - 297 - (-383) \\ &= 40 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

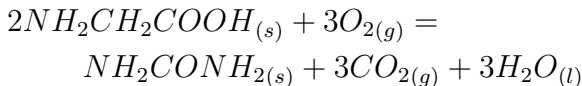
- Esempio.

Date le entalpie standard di formazione per i seguenti composti:

$NH_2CH_2COOH_{(s)}$	-537.2 kJ/mol
$NH_2CONH_2_{(s)}$	-333.17 kJ/mol
$CO_{2(g)}$	-393.509 kJ/mol
$H_2O_{(l)}$	-285.83 kJ/mol

calcolate la variazione standard di entalpia per la reazione di ossidazione della glicina (NH_2CH_2COOH) ad urea (NH_2CONH_2), anidride carbonica ed acqua.

La reazione bilanciata e':



Quindi:

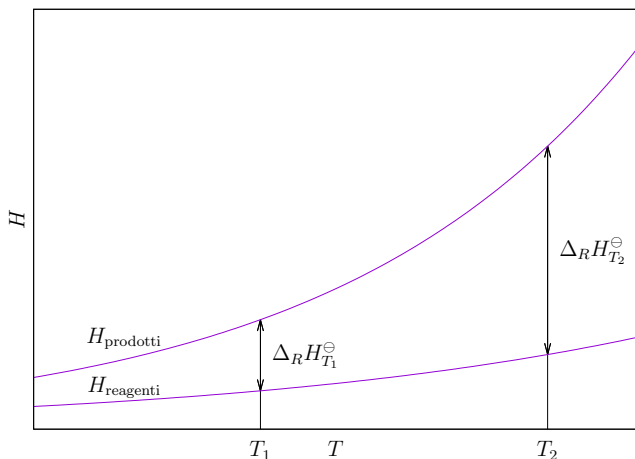
$$\begin{aligned} \Delta_R H^\ominus &= \Delta_F H^\ominus_{NH_2CONH_2_{(s)}} + 3\Delta_F H^\ominus_{CO_{2(g)}} + \\ &\quad 3\Delta_F H^\ominus_{H_2O_{(l)}} - 2\Delta_F H^\ominus_{NH_2CH_2COOH_{(s)}} \\ &= (-333.17) + 3 \times (-393.509) + \\ &\quad 3 \times (285.83) - 2 \times (537.2) \\ &= -1296.787 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(notate che $\Delta_F H^\ominus_{O_{2(g)}} = 0$)

- La variazione dell'entalpia standard di reazione con la temperatura (legge di Kirchhoff).

Abbiamo detto che la variazione standard di entalpia per una reazione e' definita alla pressione standard (P^\ominus) e a una temperatura prefissata qualsiasi.

Siccome le entalpie di reagenti e prodotti variano in modo *differente* con la temperatura, la variazione standard di entalpia per una reazione ad una certa temperatura sara' in generale diversa da quella ad un'altra temperatura:



- E' facile ricavare l'entalpia standard di reazione alla temperatura T_2 se e' nota l'entalpia standard di rea-

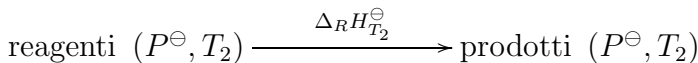
zione alla temperatura T_1 . La formula finale e' nota come "legge di Kirchhoff".

- Per la generica reazione:

$$\sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} R_i = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} P_i$$

supponiamo di conoscere (ad esempio da una tabella) l'entalpia standard di reazione alla temperatura T_1 , $\Delta_R H_{T_1}^\ominus$, e di voler ricavare l'entalpia di reazione alla temperatura T_2 , $\Delta_R H_{T_2}^\ominus$.

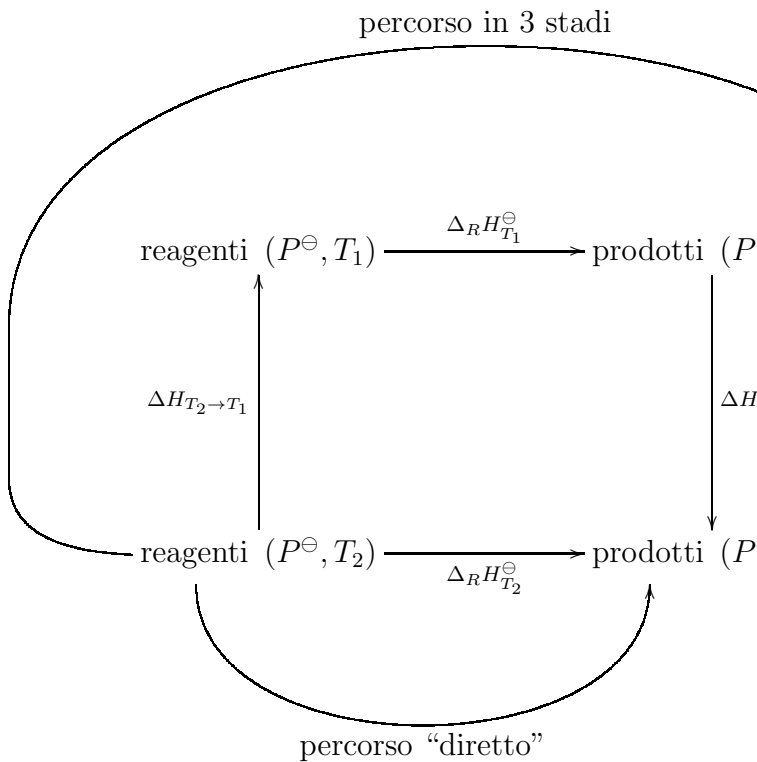
In una forma semplificata, il processo a cui siamo interessati e':



- Possiamo considerare un percorso equivalente alla trasformazione diretta dei reagenti nei prodotti alla pressione standard e alla temperatura T_2 e consistente nei seguenti tre stadi successivi:

1. trasformazione isobara (alla pressione standard) dei reagenti dalla temperatura T_2 alla temperatura T_1

2. trasformazione dei reagenti nei prodotti alla temperatura T_1 e alla pressione standard
 3. trasformazione isobara (alla pressione standard) dei prodotti dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2
- Il percorso “diretto” e quello in tre stadi sono illustrati in questa figura:



- Siccome l'entalpia e' una funzione di stato, la sua variazione e' indipendente dal percorso e quindi dovra' essere (guardate la figura sopra):

$$\Delta H_{\text{percorso diretto}} = \Delta H_{\text{percorso in 3 stadi}}$$

ovvero:

$$\Delta_R H_{T_2}^{\ominus} = \Delta H_{T_2 \rightarrow T_1} + \Delta_R H_{T_1}^{\ominus} + \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}$$

- Il termine $\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1}$ e' la variazione di entalpia per la trasformazione isobara dei reagenti dal loro stato standard a temperatura T_2 allo stato standard a temperatura T_1 .

Siccome nello stato standard ogni sostanza e' allo stato puro, cioe' non mescolata alle altre, la variazione *totale* di entalpia per la trasformazione $(P^{\ominus}, T_2) \rightarrow (P^{\ominus}, T_1)$ di tutti i reagenti nel loro stato standard sara' la somma delle variazioni di entalpia "individuali" $\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1, i}$, cioe':

$$\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1} = \sum_{i=1}^{N_R} \Delta H_{T_2 \rightarrow T_1, i}$$

- Essendo la trasformazione $(P^{\ominus}, T_2) \rightarrow (P^{\ominus}, T_1)$ isobara, per calcolare gli addendi della sommatoria possiamo applicare l'espressione vista a pagina 172.

Per il reagente i -esimo R_i , detta $C_{R_i}^{\ominus}$ la sua capacita' termica alla pressione (costante) standard e C_{m, R_i}^{\ominus} la corrispondente capacita' termica molare, la variazione di entalpia $\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1, i}$ per la trasformazione $(P^{\ominus}, T_2) \rightarrow (P^{\ominus}, T_1)$ e' data da:

$$\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1, i} = \int_{T_2}^{T_1} C_{R_i}^{\ominus} dT = \int_{T_2}^{T_1} \nu_{R_i} C_{m, R_i}^{\ominus} dT$$

- Sostituendo sopra si ottiene:

$$\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1} = \sum_{i=1}^{N_R} \int_{T_2}^{T_1} \nu_{R_i} C_{m, R_i}^{\ominus} dT = \int_{T_2}^{T_1} \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m, R_i}^{\ominus} dT$$

(ho applicato la proprietà per cui “la somma di integrali è uguale all’integrale della somma”)

- Con un ragionamento identico, per il termine $\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}$ riguardante i prodotti si arriva a:

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m, P_i}^{\ominus} dT$$

- Quindi:

$$\Delta_R H_{T_2}^{\ominus} = \Delta_R H_{T_1}^{\ominus} + \int_{T_2}^{T_1} \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m, R_i}^{\ominus} dT + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m, P_i}^{\ominus} dT$$

Ora: se invertiamo gli estremi di integrazione nell’integrale riguardante i reagenti (e quindi l’integrale cambia segno) e applichiamo di nuovo la proprietà sulla somma di integrali, i due integrali possono essere fusi in uno solo:

$$\begin{aligned}
\Delta_R H_{T_2}^\ominus &= \Delta_R H_{T_1}^\ominus - \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m,R_i}^\ominus dT + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m,P_i}^\ominus dT \\
&= \Delta_R H_{T_1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m,P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m,R_i}^\ominus \right) dT
\end{aligned}$$

L'espressione ottenuta e' la legge di Kirchhoff: essa mostra che l'entalpia standard di reazione a una temperatura T_2 , $\Delta_R H_{T_2}^\ominus$, puo' essere ottenuta dalla conoscenza dell'entalpia standard di reazione a una temperatura T_1 , $\Delta_R H_{T_1}^\ominus$, e delle capacita' termiche molari alla pressione standard di tutti i partecipanti alla reazione, C_{m,P_i}^\ominus e C_{m,R_i}^\ominus .

- La risoluzione dell'integrale scritto sopra dipende dal tipo di dati sperimentali (le capacita' termiche molari) che si hanno a disposizione.
- Se T_2 e' sufficientemente vicina a T_1 in modo tale che si possa assumere che le capacita' termiche siano costanti nell'intervallo $[T_1, T_2]$, allora il termine fra parentesi rotonde e' costante e l'integrale diventa banale. Il risultato finale in questo caso e':

$$\Delta_R H_{T_2}^\ominus = \Delta_R H_{T_1}^\ominus + \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m,P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m,R_i}^\ominus \right) (T_2 - T_1)$$

- Se invece la dipendenza delle capacita' termiche dalla temperatura e' espressa con dei modelli fittati, ad esempio:

$$C_{m,P_i}^{\ominus} = a_{P_i} + b_{P_i} T + \frac{c_{P_i}}{T^2}$$

$$C_{m,R_i}^{\ominus} = a_{R_i} + b_{R_i} T + \frac{c_{R_i}}{T^2}$$

allora c'e' un po' piu' di algebra.

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} C_{m,P_i}^{\ominus} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} C_{m,R_i}^{\ominus} \right) dT =$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \left(a_{P_i} + b_{P_i} T + \frac{c_{P_i}}{T^2} \right) - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} + b_{R_i} T + \frac{c_{R_i}}{T^2} \right) \right) dT =$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \left(a_{P_i} T + b_{P_i} \frac{T^2}{2} - c_{P_i} \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} T + b_{R_i} \frac{T^2}{2} - c_{R_i} \frac{1}{T} \right) \right]_{T_1}^{T_2} =$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \left(a_{P_i} T + b_{P_i} \frac{T^2}{2} - c_{P_i} \frac{1}{T} \right) \right]_{T_1}^{T_2} - \left[\sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} T + b_{R_i} \frac{T^2}{2} - c_{R_i} \frac{1}{T} \right) \right]_{T_1}^{T_2} =$$

$$= \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \left(a_{P_i} T_2 + b_{P_i} \frac{T_2^2}{2} - c_{P_i} \frac{1}{T_2} \right) - \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \left(a_{P_i} T_1 + b_{P_i} \frac{T_1^2}{2} - c_{P_i} \frac{1}{T_1} \right) - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} T_2 + b_{R_i} \frac{T_2^2}{2} - c_{R_i} \frac{1}{T_2} \right) + \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} T_1 + b_{R_i} \frac{T_1^2}{2} - c_{R_i} \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \left(\sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(a_{R_i} T_2 + b_{R_i} \frac{T_2^2}{2} - c_{R_i} \frac{1}{T_2} \right) \right) - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \left(\dots \right) \\
= & \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} a_{P_i} (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \nu_{P_i} b_{P_i} (T_2^2 - T_1^2) - \nu_{P_i} c_{P_i} \\
& - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} a_{R_i} (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \nu_{R_i} b_{R_i} (T_2^2 - T_1^2) - \nu_{R_i} c_{R_i} \\
= & \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} a_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} a_{R_i} \right) (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} b_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} b_{R_i} \right) (T_2^2 - T_1^2) \\
& - \left(\sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} c_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} c_{R_i} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
= & \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)
\end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned}
\Delta a &= \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} a_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} a_{R_i} \\
\Delta b &= \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} b_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} b_{R_i} \\
\Delta c &= \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} c_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} c_{R_i}
\end{aligned}$$

Il risultato finale in questo caso e':

$$\Delta_R H_{T_2}^\ominus = \Delta_R H_{T_1}^\ominus + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) - \Delta c \left(\right.$$

Atkins, capitolo 4

Il secondo principio della termodinamica

- Il primo principio della termodinamica stabilisce se un processo puo' o non puo' avvenire.

L'universo e' un sistema isolato e quindi ($\delta q = \delta w = 0$):

$$dU_{\text{univ}} = 0$$

cioe': l'energia dell'universo deve restare costante e solo i processi compatibili con questo vincolo possono avvenire.

Un'automobile che non avesse bisogno di carburante per funzionare genererebbe energia (cinetica) dal nulla e quindi farebbe aumentare l'energia dell'universo: il primo principio nega la possibilita' dell'esistenza di un'automobile di questo tipo.

Un impianto di riscaldamento che funzionasse senza essere alimentato da alcun combustibile genererebbe energia (calore) dal nulla e farebbe percio' aumentare l'energia dell'universo: per il primo principio cio' e' impossibile.

- Tutti i processi che avvengono in natura rispettano il primo principio della termodinamica.

Tuttavia, considerando tali processi, ci rendiamo immediatamente conto che essi presentano un'ulteriore caratteristica che non ha alcuna relazione con il primo principio, ma che non di meno appare regolata in un modo totalmente privo di eccezioni. Tale caratteristica e' **il verso spontaneo**.

- Cioe': tutti i processi spontanei che osserviamo intorno a noi avvengono sempre in un determinato verso e mai nel verso opposto.

Ad esempio: se mettiamo a contatto un corpo caldo con un corpo piu' freddo, osserviamo **sempre** che del calore fluisce **spontaneamente** dal corpo caldo a quello piu' freddo fino a che la temperatura dei due corpi e' diventata la stessa.

Nessuno ha mai osservato il contrario: e cioe' che del calore fluisca spontaneamente dal corpo piu' freddo a quello piu' caldo, in modo tale che la temperatura del corpo piu' caldo cresca e quella del corpo piu' freddo diminuisca.

Notate che, se anche cio' avvenisse, il primo principio *non verrebbe violato!* In fin dei conti, si tratterebbe pur sempre di un semplice trasferimento di energia da un corpo a un altro e l'energia dell'universo rimarrebbe invariata.

- Prima di continuare facciamo una precisazione. L'aggettivo "spontaneo" usato sopra e' essenziale, nel senso che solo quando un processo avviene spontaneamente il verso e' sempre lo stesso.

Far passare del calore da un corpo freddo a un corpo piu' caldo non e' impossibile: il frigorifero di casa fa esattamente questo servizio. Cio' che e' impossibile e' che del calore passi da un corpo freddo a uno piu' caldo *spontaneamente*, cioe' senza alcun intervento esterno; il frigorifero non funziona spontaneamente, ma grazie ad un motore che fa del lavoro: e' tale lavoro che rende possibile il passaggio del calore da un corpo piu' freddo (l'interno del frigorifero) a un corpo piu' caldo (l'ambiente esterno); il lavoro compiuto dal motore del frigorifero e' il "prezzo" da pagare (non solo in senso termodinamico, ma anche nel senso di bolletta a fine mese!) per forzare un processo ad avvenire nella direzione *non* spontanea.

- ⇒ Perche' il calore fluisce spontaneamente sempre dai corpi caldi a quelli piu' freddi e mai nel verso opposto?
⇒ Perche' un gas spontaneamente si distribuisce uniformemente in tutto il volume a sua disposizione e mai e' stato osservato un gas che si contrae *spontaneamente* lasciando *vuota* una parte del recipiente che lo contiene?

⇒ Cosa determina il verso spontaneo dei processi naturali?

E' evidente che non puo' essere il primo principio, perche' esso regola semplicemente gli scambi di energia e non si occupa del verso in cui questi scambi avvengono, purché l'energia dell'universo resti invariata.

- Eppure, ci aspettiamo che debba esistere un altro principio che spiega come mai i processi spontanei avvengano sempre e solo in uno dei due possibili versi.

In effetti tale principio e' stato scoperto e viene detto **secondo principio della termodinamica**.

- Esistono numerosissimi ed eleganti enunciati del secondo principio, tutti fra loro equivalenti, e sarebbe istruttivo e interessante passarli in rassegna e seguire le dimostrazioni della loro equivalenza.

Tuttavia non ne abbiamo il tempo e quindi daremo un solo enunciato del secondo principio, che sia sufficiente a sostenere le parti del corso che verranno in seguito.

- L'enunciato che daremo richiede la definizione di una grandezza termodinamica che si chiama **entropia** e viene indicata con il simbolo S .

Per quanto ci riguarda, possiamo definire l'entropia in termini differenziali, cioè definiamo una variazione infinitesima di entropia nel modo seguente:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Come vedremo fra breve, l'enunciato del secondo principio della termodinamica che daremo si basa sulla *variazione* di entropia, e quindi darne una definizione in termini differenziali è del tutto appropriato per i nostri scopi.

- La definizione del differenziale dell'entropia che abbiamo appena introdotto significa questo: per un processo infinitesimo e *reversibile*, la variazione (infinitesima) di entropia (cioè, appunto, il suo differenziale, p. 114) è data dal rapporto fra il calore scambiato (δq_{rev}) e la temperatura alla quale lo scambio infinitesimo di calore è avvenuto; notate che siccome il processo viene assunto reversibile, la temperatura del sistema e dell'ambiente è la stessa (a meno di una differenza infinitesima) e siccome viene scambiata una quantità di calore infinitesima, è perfettamente lecito assumere che la temperatura abbia un unico valore costante durante lo scambio.

- Dalla definizione si vede che le dimensioni dell'entropia sono energia/temperatura. Nel sistema internazionale l'unita' di misura e' J/K .

E' anche evidente che l'entropia e' una grandezza estensiva, perche' definita in termini del calore scambiato, che dipende dalla quantita' di sistema considerato (ad esempio, se nella condensazione di 1 *mol* di H_2O vengono ceduti 41 *kJ* di calore, nella condensazione di 2 *mol* di H_2O ne verra' ceduta una quantita' doppia)

- Per un processo finito che vada dallo stato iniziale i allo stato finale f , la variazione di entropia sara' finita ed e' data dall'integrale dell'equazione differenziale che la definisce:

$$\begin{aligned}dS &= \frac{\delta q_{rev}}{T} \\ \int_{S_i}^{S_f} dS &= \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T} \\ \Delta S &= \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}\end{aligned}$$

Il calcolo dell'integrale al secondo membro va inteso nel modo seguente. Dati gli stati iniziale e finale del

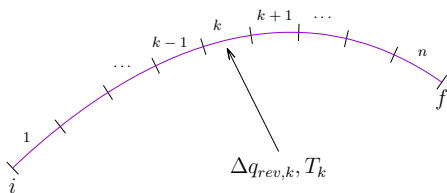
processo, si deve trovare (anche solo a livello “virtuale”) una traiettoria *reversibile* che li colleghi (la traiettoria puo’ essere qualsiasi (purche’ reversibile): il motivo apparira’ chiaro quando daremo l’enunciato del secondo principio).

Se il processo e’ isoterma, allora l’integrale e’ semplicemente il calore scambiato lungo il percorso reversibile diviso per la temperatura (costante):

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta q_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Se il processo non e’ isoterma, e quindi la temperatura varia lungo il percorso, allora il significato dell’integrale che definisce la variazione di entropia e’ basato sul seguente schema di principio (estremamente comune in fisica e che abbiamo gia’ introdotto a proposito del lavoro di volume quando la pressione esterna non e’ costante, p. 141).

Il percorso reversibile viene suddiviso in n intervalli (guardate la figura).



Nell'intervallo k -esimo, il sistema scambierà (reversibilmente) una quantità (finita) di calore pari a $\Delta q_{rev,k}$; sia inoltre T_k la temperatura *media* in tale intervallo (essendo l'intervallo finito, la temperatura non avrà lo stesso valore in tutti i punti al suo interno).

Consideriamo ora la somma:

$$\sum_{k=1}^n \frac{\Delta q_{rev}}{T_k}$$

Se facciamo tendere all'infinito il numero di intervalli n , $n \rightarrow \infty$, allora l'ampiezza di ciascun intervallo

tende a 0, ovvero l'intervallo tende a divenire un *singolo punto* della traiettoria; in tali condizioni: (i) la quantità di calore scambiata tende a zero, e quindi $\Delta q_{rev,k} \rightarrow \delta q_{rev}$ (ii) la temperatura media nell'intervallo tende al valore *puntuale* T della temperatura nel punto al quale si riduce l'intervallo considerato (iii) la sommatoria diventa una somma infinita di termini infinitesimi, cioè proprio l'integrale cercato:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{k=1}^n \frac{\Delta q_{rev}}{T_k} \right) = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T} = \Delta S$$

- Quanto esposto al punto precedente rappresenta, come detto, uno schema di principio. Da un punto di vista pratico, come vedremo, l'integrale può essere calcolato esprimendo il differenziale del calore in funzione del differenziale della temperatura. Spesso ciò si può fare utilizzando l'espressione per la capacità termica a volume o pressione costante:

$$\delta q_{rev} = dU = C_V dT \quad (\text{a volume costante, p. 163})$$

$$\delta q_{rev} = dH = C_P dT \quad (\text{a pressione costante, p. 172})$$

Se la dipendenza della capacità termica dalla temperatura è nota, allora l'integrale può essere facilmente ottenuto.

- Esempio.

Per il riscaldamento reversibile isobaro di n moli di gas ideale da T_1 a T_2 si ha:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} \\ &\quad \text{(uso l'espressione di } C_P \text{ per il gas ideale, p. 174)} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + 1) nR \frac{dT}{T} \\ &= (\alpha + 1) nR \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= (\alpha + 1) nR \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

- Ora che abbiamo definito l'entropia (o, meglio, il suo differenziale), possiamo dare l'enunciato del secondo principio della termodinamica. Esso consta di due punti:

⇒ L'entropia è una **funzione di stato**

⇒ La variazione di entropia **dell'universo** (cioè: la somma della variazione di entropia del sistema e di

quella dell'ambiente) per un qualsiasi processo **non puo' essere negativa**: essa e' positiva se il processo e' irreversibile e nulla se il processo e' reversibile. Cioe':

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

dove il segno $>$ vale per processi irreversibili, e il segno $=$ vale per processi reversibili.

Lo riscrivo in modo equivalente:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \begin{cases} > 0 & \text{processo i} \\ = 0 & \text{processo r} \\ < 0 & \text{MAI} \end{cases}$$

- Come vedete, il secondo principio della termodinamica (per lo meno cosi' come lo enunciamo in questo corso) e' basato su una *variazione* di entropia e non sul suo valore puntuale; quindi, la definizione che abbiamo dato dell'entropia e' perfettamente appropriata (torneremo comunque sul significato fisico dell'entropia piu' avanti)
- La prima parte del secondo principio afferma che l'entropia e' una funzione di stato. Questo non e' assolutamente implicito nella definizione che abbiamo

dato a p. 212 (se così fosse, non servirebbe scomodare un “principio” fisico per affermarlo!).

Dire che l'entropia è una funzione di stato, implica che la sua variazione non dipende dal cammino percorso (p. 19): questo è il motivo per cui il calcolo della variazione di entropia può essere basato su *qualsiasi* percorso reversibile che unisce lo stato iniziale allo stato finale;²

- Notate che, purché stato iniziale e finale siano gli stessi, la variazione di entropia è la stessa anche per un percorso irreversibile (perché S è una funzione di stato); ciò che cambia a seconda della reversibilità o meno del percorso è l'integrale:

$$\int_i^f \frac{\delta q}{T}$$

Se l'integrale è calcolato lungo un percorso reversibile, allora il suo valore è uguale alla variazione di entropia; se l'integrale è calcolato lungo un percorso

²In realtà, in un approccio equivalente del secondo principio, l'esistenza di una funzione di stato (a cui viene dato il nome di entropia) viene *dedotta* proprio dal fatto che l'integrale:

$$\int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

è indipendente dal cammino che collega i ad f

irreversibile, il suo valore non e' uguale alla variazione di entropia (quest'ultima e' la stessa del percorso reversibile).

Per chiarire meglio: dati un processo reversibile e uno irreversibile che collegano uno stesso stato iniziale a uno stesso stato finale, si avra':

$$(\Delta S)_{irrev} = (\Delta S)_{rev} = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} \neq \int \frac{\delta q_{irrev}}{T}$$

Il fatto che il differenziale dell'entropia sia definito in termini di una quantita' infinitesima di calore scambiato *reversibilmente* significa semplicemente che il calcolo di una variazione di entropia finita va eseguito considerando un percorso *reversibile*.

- La seconda parte dell'enunciato del secondo principio si basa sulla variazione di entropia dell'universo. Questa, come abbiamo gia' indicato, e' data dalla somma della variazione di entropia del sistema e di quella dell'ambiente. Per convincervi che e' proprio cosi', pensate a due persone, ciascuna delle quali ha una certa somma (in euro). Se uno dei due incassa 20 euro e l'altro ne spende 8, la variazione della somma della prima persona e' +20, quella della seconda persona e' -8 e la variazione della somma totale delle due persone e' $20 - 8 = 12$ euro, cioe':

$$\Delta E_{totale} = \Delta E_{persona\ n.1} + \Delta E_{persona\ n.2} = +20 + (-8) =$$

- Il secondo principio della termodinamica spiega come mai i processi spontanei avvengano sempre e solo in uno dei due possibili versi.

Come abbiamo visto a p. 34, un processo spontaneo e' intrinsecamente irreversibile.

Ma allora, in base al secondo principio, possiamo dire che

per tutti i processi spontanei si deve avere:

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Quanto appena scritto costituisce un **criterio di spontaneità**', cioè' un criterio tramite il quale possiamo *prevedere* se un dato processo avverrà' o meno spontaneamente in determinate condizioni. Infatti, possiamo dire che:

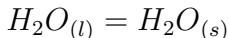
il verso spontaneo di un processo e' quello per cui si ha:

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

- Esempio. Tutti sappiamo che un campione di acqua alla pressione di 1 bar e alla temperatura di -20 C si trova sotto forma di ghiaccio, cioè' acqua solida.

Se non lo sapessimo, potremmo porci la domanda: a 1 bar e -20 C l'acqua liquida e' stabile rispetto al congelamento?

Cioe', in altre parole, il seguente processo:



e' spontaneo nelle condizioni date?

Come detto sopra, la risposta ci viene data dal secondo principio.

Per il processo in questione (stato iniziale: acqua liquida; stato finale: acqua solida) si deve calcolare la variazione di entropia dell'universo. Se tale variazione e' positiva, significa che il processo avviene spontaneamente e quindi un campione di acqua liquida nelle condizioni date congelerà spontaneamente; cioe' l'acqua liquida non e' stabile nelle condizioni date.

Viceversa, se trovassimo che la variazione di entropia calcolata per il processo di congelamento e' negativa, cio' significherebbe che il processo non avviene spontaneamente e che l'acqua liquida e' stabile nelle condizioni date.

- Un'interessante implicazione del secondo principio e' la seguente. Dire che per un qualsiasi processo spontaneo (cioe' irreversibile) si ha sempre $\Delta S_{univ} > 0$,

equivale ovviamente a dire che dopo qualsiasi processo spontaneo l'entropia dell'universo e' aumentata. Siccome i processi spontanei avvengono continuamente in natura, spesso il secondo principio della termodinamica viene enunciato dicendo che "l'entropia dell'universo e' in continuo aumento".

- Notate: a differenza dell'energia interna, l'entropia **non** si conserva, cioe' l'entropia dell'universo non e' costante: ne viene creata in continuazione dai processi spontanei.
- Sistemi isolati.

Il secondo principio riguarda la variazione di entropia dell'universo, che e' la somma della variazione di entropia del sistema e di quella dell'ambiente:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$$

Se un sistema e' isolato, esso non scambia ne' energia ne' materia con l'ambiente. Ne segue che se un sistema isolato compie un processo, lo stato termodinamico dell'ambiente non cambia e quindi nessuna delle sue variabili termodinamiche subisce alcun cambiamento. Ovviamente, cio' e' vero anche per l'entropia dell'ambiente e quindi, per un processo che avvenga in un sistema isolato, si ha:

$$\Delta S_{amb} = 0$$

e quindi:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist}$$

Cioè: se un processo avviene in un sistema isolato, per l'applicazione del secondo principio è sufficiente considerare la sola variazione di entropia del sistema.

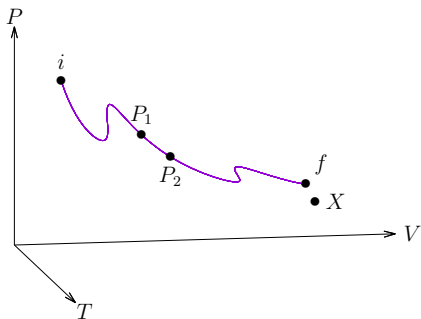
- Come abbiamo visto, il criterio di spontaneità contenuto nel secondo principio è espresso da:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

cioè: un processo avviene spontaneamente se e solo se l'entropia dell'universo dello stato finale è maggiore di quella dello stato iniziale.

Come ora vedremo, questo implica anche che *durante l'intero processo l'entropia dell'universo aumenta monotonamente e raggiunga un massimo nello stato finale.*

- Consideriamo un processo spontaneo che descrive una certa traiettoria nello spazio delle fasi, che per semplicità supporremo tridimensionale (ad esempio, supponiamo che le variabili termodinamiche indipendenti del sistema siano pressione, volume e temperatura).



- Il processo consiste nell'evoluzione del sistema a partire dallo stato di equilibrio iniziale i per giungere allo stato di equilibrio finale f . Siccome il processo è spontaneo, dovrà essere:

$$\Delta S_{univ} = S_f - S_i > 0$$

ovvero:

$$S_f > S_i$$

- Ma se la trasformazione da i a f è spontanea, allora deve essere spontanea anche la trasformazione del sistema da un qualsiasi punto interno alla traiettoria,

P_1 , ad un qualsiasi altro punto *successivo*, P_2 : se così non fosse il sistema non giungerebbe mai allo stato finale di equilibrio!

Quindi per una qualsiasi coppia di punti consecutivi P_1 e P_2 della traiettoria deve valere:

$$S_{P_2} > S_{P_1}$$

- In altre parole, l'entropia dell'universo in qualsiasi punto della traiettoria che descrive il processo spontaneo deve essere *maggiore* dell'entropia di qualsiasi punto precedente e *minore* di quella di qualsiasi punto seguente. Ma ciò equivale a dire che lungo tutta la traiettoria l'entropia dell'universo **crece in maniera monotona**.
- Ora consideriamo il sistema nello stato finale f e poniamoci la seguente domanda (guardate la figura): può esistere un punto X dello spazio delle fasi in un intorno infinitesimo di f in cui l'entropia dell'universo è maggiore di quella corrispondente al punto f ? La risposta è no. Infatti, se esistesse un punto vicino a f e tale che l'entropia dell'universo ad esso corrispondente fosse maggiore di quella in f , allora il processo $f \rightarrow X$ sarebbe spontaneo e il sistema evolverebbe fino a X invece di fermarsi nel punto f . Quindi nel punto f l'entropia dell'universo deve essere *maggiore* di quella corrispondente a qualsiasi altro

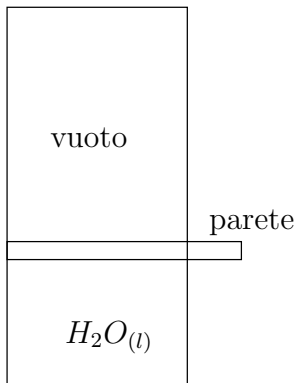
punto (infinitamente) vicino ad f : ma questo equivale ad affermare che, per le condizioni date, l'entropia dell'universo e' **massima** nel punto f .

- Alla luce di quanto detto il criterio di spontaneita' contenuto nel secondo principio puo' essere interpretato come la tendenza dei sistemi termodinamici ad evolvere spontaneamente nella direzione che massimizza l'entropia dell'universo.

Se, per determinate condizioni iniziali (di temperatura, pressione, volume etc.), un sistema puo' cambiare il proprio stato in modo tale che l'entropia dell'universo aumenti, allora esso lo fara' *spontaneamente* e continuera' ad evolversi finche' l'entropia dell'universo continuera' a crescere come conseguenza di tale evoluzione. Il processo raggiungera' uno stato finale di equilibrio quando l'entropia dell'universo avra' raggiunto il massimo valore possibile, compatibilmente con le condizioni date.

- Possiamo illustrare quanto appena detto immaginando il seguente esperimento.

Un sistema e' costituito da un recipiente chiuso e mantenuto a temperatura costante T sul fondo del quale si trova una massa di acqua liquida. L'acqua e' separata dalla parte libera del recipiente da una parete rimovibile appoggiata sulla sua superficie; nella parte libera del recipiente e' fatto il vuoto:



Il sistema si trova in condizioni di equilibrio.

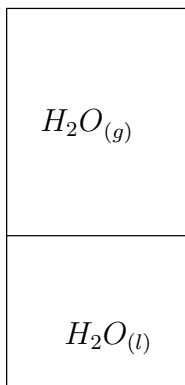
Ora immaginiamo di rimuovere la parete mobile; tutti dovrete sapere ciò che accade in seguito alla rimozione della parete: il sistema non è più all'equilibrio e compirà un processo che lo porterà ad un nuovo stato di equilibrio. Il processo consiste nella trasformazione di acqua liquida in acqua gassosa, che va ad occupare la parte libera del recipiente. L'evaporazione continua fino a che la pressione dell'acqua gassosa sopra l'acqua liquida raggiunge un valore P_T° , dipendente dalla temperatura e detto "tensione di vapore". Quando la pressione dell'acqua gassosa ha raggiunto il valore P_T° , il processo è concluso e il sistema si trova nello stato di equilibrio finale.

Vogliamo discutere l'andamento dell'entropia dell'universo durante questo processo.

Non appena la parete viene rimossa, l'acqua liquida inizia ad evaporare perche' in seguito a cio' l'entropia dell'universo aumenta.

L'evaporazione continua ad avvenire spontaneamente perche' man mano che dell'acqua evapora, l'entropia dell'universo continua ad aumentare.

Quando la pressione dell'acqua gassosa ha raggiunto il valore P_T° (cioe' la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura dell'esperimento), l'entropia dell'universo ha raggiunto il massimo valore compatibile con le condizioni in cui si trova il sistema; il processo si arresta e il sistema ha raggiunto lo stato di equilibrio finale:



Quando il sistema ha raggiunto lo stato di equilibrio finale, la formazione di *ulteriore* acqua gassosa

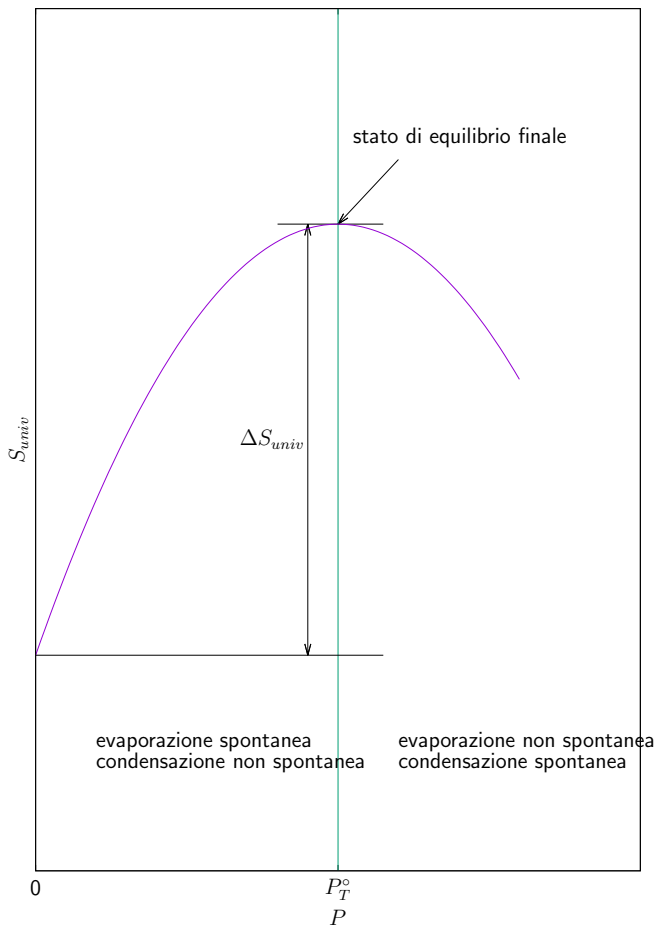
non e' piu' un processo spontaneo, ovvero, dal punto di vista del secondo principio, porterebbe ad una *diminuzione* dell'entropia dell'universo e quindi non avviene spontaneamente.

Un modo equivalente di considerare questo aspetto e' il seguente: se preparassimo il sistema in modo tale che sia gia' presente una fase di acqua gassosa ad una pressione *maggiore* di P_T° , il processo spontaneo sarebbe quello *inverso* dell'evaporazione, cioe' la condensazione. In tali condizioni si avrebbe una trasformazione netta di acqua gassosa in acqua liquida fino a che la pressione della fase gassosa avesse raggiunto il valore di equilibrio P_T° .

L'avanzamento del sistema lungo la traiettoria descritta dal processo puo' essere rappresentato con una singola variabile, e cioe' con la pressione P dell'acqua gassosa; all'inizio del processo, quando ancora non si e' formata acqua gassosa, sara' ovviamente $P = 0$; man mano che il sistema percorre la traiettoria descritta dal processo nello spazio delle fasi, P cresce corrispondentemente fino a raggiungere il valore di equilibrio finale P_T° .

Possiamo rappresentare graficamente l'andamento dell'entropia dell'universo in funzione di P , cioe' il suo andamento lungo la traiettoria descritta dal processo.

Per $P = 0$ l'entropia dell'universo avr  un certo valore, corrispondente allo stato di equilibrio iniziale. Per $0 < P < P_T^\circ$ l'entropia dell'universo aumenta monotonicamente e raggiunge un massimo per $P = P_T^\circ$; per $P > P_T^\circ$ l'entropia dell'universo *decresce*, indicando con cio' che tali valori di pressione dell'acqua gassosa sono irraggiungibili spontaneamente nelle condizioni date: in tali condizioni e' spontaneo il processo inverso dell'evaporazione, cioe' la condensazione.



- Possiamo generalizzare quanto illustrato da questo esempio.

Se indichiamo con ξ una generica variabile che descrive l'evoluzione di un sistema lungo la traiettoria che rappresenta un processo spontaneo nello spazio delle fasi, allora, per il secondo principio della termodinamica, dovrà essere:

$$\frac{dS_{univ}}{d\xi} > 0$$

in ogni punto interno alla traiettoria (S_{univ} crescente), e:

$$\frac{dS_{univ}}{d\xi} = 0$$

quando il sistema ha raggiunto lo stato finale di equilibrio (S_{univ} massima).

Se il sistema viene forzato a valori di ξ *maggiori* di quello corrispondente al massimo di S_{univ} , allora è il processo *inverso* del processo dato ad essere spontaneo (nell'esempio dell'evaporazione dell'acqua, quando $P > P_T^\circ$, l'evaporazione non è più spontanea, mentre diventa spontanea la condensazione, cioè il processo inverso dell'evaporazione).

- Una fonte di possibile confusione riguardo al secondo principio della termodinamica è che spesso ci si dimentica che la variazione di entropia da considerare

e' quella dell'universo, cioe' la somma della variazione di entropia del sistema e di quella dell'ambiente:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

Una conseguenza di cio' e' che un sistema puo' compiere un processo *spontaneo* con una *diminuzione* di entropia senza violare il secondo principio: se per un processo spontaneo $\Delta S_{sist} < 0$, allora si avra':

$$\Delta S_{amb} > |\Delta S_{sist}|$$

in modo tale che:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} > 0$$

e il secondo principio venga rispettato.

Come abbiamo gia' osservato (p. 223), il criterio di spontaneita' sancito dal secondo principio si puo' applicare alla variazione di entropia *del solo sistema* quando quest'ultimo e' *isolato*, perche' in tal caso la variazione di entropia del sistema coincide con quella dell'universo.

- L'importanza di considerare la variazione di entropia dell'universo (e non quella del solo sistema) nell'applicazione del secondo principio si puo' apprezzare con l'esempio che segue.

Consideriamo l'espansione isoterma di un gas ideale condotta in modo reversibile e irreversibile.

Nel caso in cui il processo venga condotto in modo reversibile, la variazione di entropia del sistema (il gas) puo' essere calcolata nel modo seguente.

Innanzitutto, essendo il processo isoterma, la temperatura puo' essere portata fuori dall'integrale che fornisce la variazione di entropia:

$$\begin{aligned}\Delta S_{sist} &= \int \frac{\delta q_{rev,sist}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int \delta q_{rev,sist}\end{aligned}$$

Ora: un'espressione per $\delta q_{rev,sist}$ si puo' ricavare dal primo principio. Infatti, abbiamo visto che per il gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura (p. 154) e quindi in un processo isoterma l'energia interna del gas ideale rimane costante.

E allora, per il primo principio della termodinamica:

$$\begin{aligned}dU = 0 &= \delta q_{rev,sist} + \delta w \\ \delta q_{rev,sist} &= -\delta w \\ &= -(-P_{ext}dV)\end{aligned}$$

$$= PdV \text{ (perche' il processo e' reversibile e c)}$$

La quantita' finita di calore scambiato dal sistema nel processo reversibile e' pertanto:

$$\begin{aligned} q_{rev,sist} &= \int \delta q_{rev,sist} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} PdV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (\text{gas ideale, processo reversibile}) \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

Sostituendo nell'espressione per ΔS_{sist} :

$$\begin{aligned} \Delta S_{sist} &= \frac{1}{T} \int \delta q_{rev,sist} \\ &= \frac{1}{T} \left(nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

$$= nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Siccome il gas ideale si espande, $V_2 > V_1$ e quindi:

$$\Delta S_{sist} > 0$$

Il risultato ottenuto potrebbe (a torto) suscitare perplessita': abbiamo considerato un processo *reversibile* e troviamo una variazione di entropia *positiva*; sembrerebbe che il secondo principio abbia fallito: esso infatti prevede che per i processi reversibili la variazione di entropia sia nulla.

Naturalmente il secondo principio non mente. La variazione di entropia che abbiamo calcolata e' quella del solo sistema (il gas).

Nel processo di espansione reversibile isoterma, il gas deve assorbire del calore dall'ambiente. Quindi il sistema non e' isolato e la variazione di entropia da considerare e' quella dell'universo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$$

Il calcolo di ΔS_{amb} e' molto semplice.

Il calore *assorbito* dal gas per compiere l'espansione isoterma deve provenire dall'ambiente, che quindi *perde* esattamente la stessa quantita' di calore assorbita dal sistema.

$$q_{amb} = -q_{rev,sist}$$

Notate il segno meno: le due quantita' di calore sono uguali in valore assoluto, ma hanno segno opposto perche' nel caso del gas il calore e' acquistato, mentre in quello dell'ambiente il calore e' ceduto.

Notate anche che ho mantenuto l'indicazione "rev" al pedice solo per coerenza con la notazione fin qui usata (stiamo considerando il processo reversibile): l'uguaglianza sopra scritta vale anche se il processo e' irreversibile.

Il calcolo di $q_{rev,sist}$ e' stato gia' fatto sopra:

$$q_{amb} = -q_{rev,sist} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e quindi la variazione di entropia dell'ambiente e':

$$\begin{aligned} \Delta S_{amb} &= \int \frac{\delta q_{rev,amb}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int \delta q_{rev,amb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{T} q_{rev,amb} \\
&= -\frac{1}{T} q_{rev,sist} \quad (\text{notate il cambio di segno}) \\
&= -nR \ln \frac{V_2}{V_1}
\end{aligned}$$

In definitiva, per la variazione di entropia *dell'universo*, si ha:

$$\begin{aligned}
\Delta S_{univ} &= \Delta S_{gas} + \Delta S_{amb} \\
&= nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
&= 0
\end{aligned}$$

come prevede il secondo principio per un processo reversibile.

Se il processo è reversibile, allora la variazione di entropia dell'ambiente è uguale e opposta a quella del sistema in modo che si abbia $\Delta S_{univ} = 0$.

Supponiamo ora che lo stesso processo avvenga in modo irreversibile. Per semplificare supponiamo che il gas ideale si espanda contro il vuoto (espansione libera (p. 147), tipico processo irreversibile).

La variazione di entropia subita dal gas in questo caso e' esattamente uguale a quella calcolata per il processo reversibile (perche' l'entropia e' una funzione di stato!):

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Cio' che cambia in questo caso e' il calore scambiato (che non e' una funzione di stato!).

Infatti, la variazione di energia interna per il gas ideale e' sempre nulla (processo isoterma), ma ora la pressione esterna e' anche nulla (espansione libera) e quindi:

$$\begin{aligned} dU = 0 &= \delta q_{irrev} + \delta w \\ \delta q_{irrev} &= -\delta w \\ &= P_{ext} dV \\ &= 0 \end{aligned}$$

cioe': il processo avviene *senza scambio di calore*.

Dal punto di vista dell'ambiente questo processo (irreversibile dal punto di vista del gas ideale) e' reversibile (perche' dal punto di vista dell'ambiente

qualsiasi processo e' sempre reversibile, p. 40); ma cio' significa che la variazione di entropia subita dall'ambiente in questo caso e' nulla, perche' il calore scambiato (reversibilmente!) dall'ambiente e' nullo:

$$\begin{aligned}\Delta S_{amb} &= \int \frac{\delta q_{rev,amb}}{T} \\ &= 0 \text{ (perche' } \delta q_{rev,amb} = 0\text{)}\end{aligned}$$

E allora, per il processo irreversibile, la variazione di entropia dell'universo e':

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ} &= \Delta S_{gas} + \Delta S_{amb} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 \\ &> 0\end{aligned}$$

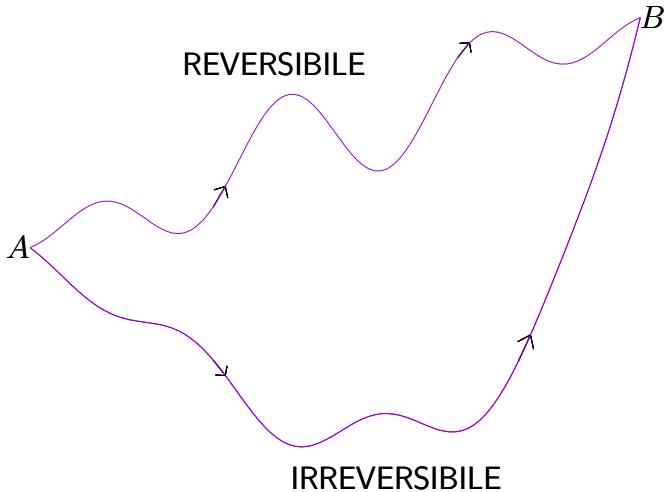
come prevede il secondo principio.

- Un altro esempio di applicazione del secondo principio che illustra anche il tipico modo di procedere logico formale della termodinamica classica e' il seguente.

Grazie al secondo principio e' possibile dimostrare la verita' della seguente affermazione:

In un sistema isolato e' impossibile che un processo reversibile e uno irreversibile che partono dallo stesso stato iniziale possano arrivare allo stesso stato finale.

In altri termini, lo scenario seguente:



e' impossibile in un sistema isolato.

La dimostrazione procede per assurdo.

Innanzitutto, essendo il sistema isolato, la variazione di entropia da considerare nel secondo principio e' la sola variazione di entropia del sistema (l'entropia dell'ambiente rimane chiaramente invariata in ogni caso).

Allora, se fosse possibile che lo stesso punto di partenza e lo stesso punto di arrivo fossero collegati sia da un percorso reversibile che da uno irreversibile, per il processo reversibile si avrebbe, in base al secondo principio:

$$\Delta S_{REV} = 0$$

D'altro canto, per il percorso irreversibile, sempre in base al secondo principio, si dovrebbe avere:

$$\Delta S_{IRREV} > 0$$

Ma in tal modo arriviamo ad un assurdo: infatti, ancora in base al secondo principio, l'entropia è una funzione di stato e quindi la sua variazione, per lo stesso punto di partenza e lo stesso punto di arrivo, deve essere la stessa.

Il fatto che la negazione della tesi conduca ad una affermazione impossibile ne costituisce la dimostrazione.

- Il significato microscopico dell'entropia.
- La definizione di entropia che abbiamo dato:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

e' basata sul calore scambiato e la temperatura a cui tale scambio avviene.

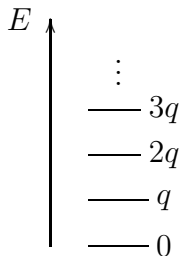
Tuttavia, questa definizione non dice nulla sulla relazione fra l'entropia di un sistema e gli atomi e le molecole che lo costituiscono.

- Tale relazione viene invece spiegata dalla meccanica statistica (che noi non facciamo). Cercheremo ora di accennare ai punti fondamentali della cosiddetta “definizione statistica” dell'entropia, cioè la definizione che la meccanica statistica dà dell'entropia.
- Il punto di partenza della meccanica statistica è “all'estremo opposto” rispetto a quello della termodinamica classica: mentre per la seconda un sistema è una porzione di materia di cui si ignora la composizione microscopica, per la prima gli oggetti da studiare sono proprio gli atomi e le molecole che costituiscono il sistema e le grandezze termodinamiche macroscopiche (come la pressione, la temperatura o l'entropia) vengono poi ottenute applicando i metodi della statistica ai numeri enormi di particelle che costituiscono i sistemi reali.
- Per arrivare alla definizione statistica dell'entropia, dobbiamo prima definire il concetto di **microstato** di un sistema.

E' un risultato della meccanica quantistica il fatto che atomi e molecole possano avere solo valori discreti (cioe' non continui) di energia. Tali valori discreti di energia vengono detti **livelli energetici**. Una particella (atomo o molecola) puo' trovarsi in uno qualsiasi dei livelli energetici ad essa *accessibili*.

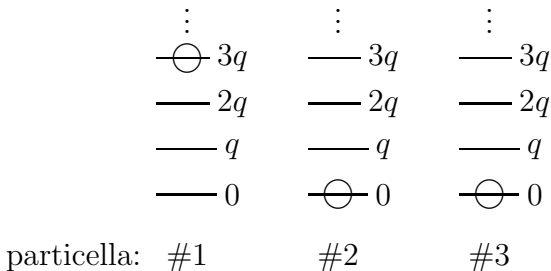
- Possiamo cercare di chiarire il concetto di livelli discreti e accessibili con un esempio estremamente semplificato.

Consideriamo un sistema costituito da 3 sole particelle identiche. Ovviamente, siccome le particelle sono identiche, identico sara' anche lo schema dei livelli energetici di ciascuna di esse. Supponiamo che i livelli energetici di ciascuna particella siano equispaziati e che l'energia che separa un livello dal successivo sia q . Supponiamo inoltre che l'energia del livello piu' basso sia 0:

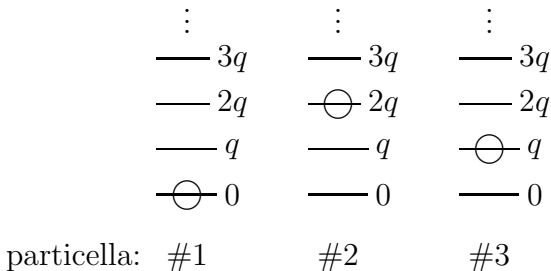


- Supponiamo che l'energia totale del sistema sia pari a $3q$. Tale valore macroscopico di energia e' la som-

ma delle energie possedute dalle singole particelle e puo' essere realizzato in diversi modi. Ad esempio, un modo e' quello in cui la particella n.1 si trova nel livello energetico che ha energia $3q$ e le altre 2 "occupano" entrambe il livello a energia 0:



Un altro modo di realizzare la stessa energia macroscopica e' quello in cui la particella n.1 occupa il livello a energia 0, la particella n.2 occupa il livello energetico ad energia $2q$ e la particella n.3 occupa il livello ad energia q :



- Per il sistema che stiamo considerando, i modi in cui le tre particelle costituenti possono distribuirsi ciascuna sui propri livelli energetici compatibilmente con il vincolo dell'energia totale non sono molti; la seguente tabella li raccoglie tutti:

particella:	#1	#2	#3
energia:	3	0	0
(in unita' q)	0	3	0
	0	0	3
	2	0	1
	2	1	0
	0	2	1
	1	2	0
	0	1	2
	1	0	2
	1	1	1

- In questo caso, i livelli *accessibili* a ciascuna particella sono solo i primi 4, cioè quelli a energia $0q, 1q, 2q, 3q$; siccome l'energia totale del sistema e' $3q$, nessuna particella puo' occupare un livello ad energia maggiore di $3q$.
- Possiamo ora dare la definizione di microstato.

In generale, si definisce *microstato* di un sistema costituito da un numero N di particelle (atomi o molecole) una particolare configurazione in cui la particella n.1 occupa il livello energetico l_1 , la particella

n.2 occupa il livello energetico l_2 e così' via fino alla particella n.N che occupa il livello energetico l_N .

- Quindi un microstato e' semplicemente uno dei modi possibili in cui le particelle di un sistema termodinamico possono occupare i propri livelli energetici per dare un determinato valore di energia macroscopica.

Con riferimento al sistema descritto sopra, ogni riga della tabella e' un microstato e il sistema ha un totale di 10 microstati compatibili con un'energia totale pari a $3q$.

- Qualsiasi sistema termodinamico reale e' costituito da un numero enorme di particelle (l'ordine di grandezza e' il numero di Avogadro, 10^{23}). In questo caso, il numero dei microstati possibili e' un numero paurosamente grande.
- Ogni particella, in seguito all'agitazione termica e/o agli urti con altre particelle, cambia continuamente il livello energetico occupato (restando sempre nei livelli ad essa accessibili). Ogni microstato del sistema dura pertanto un tempo molto piccolo e il sistema passa in continuazione da un microstato all'altro.

La misura macroscopica di una grandezza termodinamica del sistema consiste quindi in una media statistica temporale dei valori che la grandezza termodinamica macroscopica assume in ciascuno dei micro-

stati “visitati” dal sistema nell’intervallo di tempo in cui la misura viene effettuata e compatibili con le condizioni sperimentali.

- Detto W il numero di tutti i possibili microstati di un sistema compatibili col suo stato termodinamico macroscopico, la definizione statistica dell’entropia e’ la seguente:

$$S = k \ln W$$

dove k e’ la costante di Boltzmann: $k = R/\mathcal{N}_o = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K.

- Si puo’ dimostrare che questa definizione di entropia e’ perfettamente coerente con la definizione termodinamica che abbiamo dato noi, cioe’:

$$S = k \ln W \Rightarrow dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- Notate come la definizione statistica dell’entropia sia in accordo col fatto che l’entropia e’ una grandezza estensiva.

Se uniamo due parti di uno stesso sistema che si trovano entrambe nello stesso stato di equilibrio termodinamico (ad esempio mescoliamo due aliquote di acqua che si trovano alla stessa pressione e temperatura), allora detto W_1 il numero dei microstati per

la parte n.1 e W_2 quello per la parte n.2, il numero totale dei microstati per il sistema costituito dall'unione delle due parti diventa W_1W_2 (perche' per ogni microstato della parte n.1 ci sono W_2 microstati della parte n.2). Ma allora, l'entropia del sistema complessivo e':

$$S_T = k \ln (W_1W_2) = k (\ln W_1 + \ln W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2$$

che e' proprio l'estensivita' dell'entropia.

- Dalla definizione statistica dell'entropia seguono due semplici corollari:
 - il minimo valore possibile per W (il numero dei microstati accessibili) e' ovviamente 1: in tali condizioni l'entropia del sistema e' nulla
 - l'entropia di qualsiasi sistema non puo' essere negativa, perche' il numero di microstati non puo' essere (ovviamente) minore di 1.
- Possiamo ora riformulare il secondo principio della termodinamica in termini dell'entropia statistica. Per semplicita' consideriamo un sistema isolato, in modo tale che possiamo limitarci alla variazione di entropia del solo sistema.

Allora, il secondo principio puo' essere espresso nel modo seguente:

per qualsiasi processo in un sistema isolato il numero W dei microstati accessibili non puo' diminuire: questo numero aumenta per un processo irreversibile oppure rimane inalterato per un processo reversibile

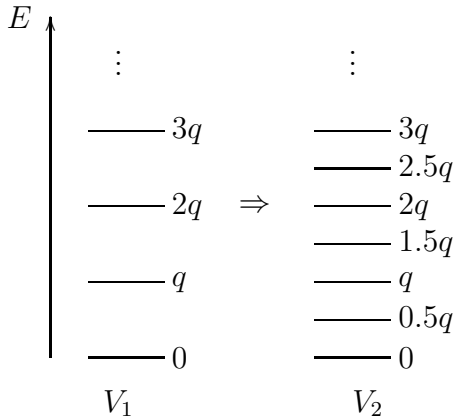
- In modo equivalente a quanto detto a p. 227, possiamo anche riformulare il criterio di spontaneita' sancito dal secondo principio in termini del numero di microstati accessibili durante un processo termodinamico: se a partire da determinate condizioni iniziali un sistema puo' cambiare il proprio stato termodinamico in modo tale che il numero dei microstati accessibili all'universo (o al solo sistema, se esso e' isolato) aumenti, allora esso lo fara' *spontaneamente* e continuera' ad evolversi fintantoche' il numero dei microstati accessibili continuera' ad aumentare come conseguenza di tale evoluzione. Il processo si arrestera' (cioe' il sistema raggiungera' un nuovo stato di equilibrio) quando il numero di microstati accessibili avra' raggiunto il massimo valore possibile, compatibilmente con le condizioni date.
- In generale, tutto cio' che aumenta il numero dei microstati accessibili a un sistema ne aumenta l'entropia.

Ripetendo il procedimento visto per il sistema di tre sole particelle a p. 245, potete rendervi conto

facilmente che il numero di microstati accessibili a un sistema e quindi la sua entropia aumenta come conseguenza:

- ⇒ di un aumento dell'energia
- ⇒ di un aumento del numero di particelle
- ⇒ della trasformazione di molecole grandi in molecole piu' piccole a seguito di reazioni chimiche
- ⇒ del mescolamento di sostanze inizialmente separate
- ⇒ dell'aumento del volume in cui il sistema e' confinato (in questo caso la meccanica quantistica prevede che la spaziatura dei livelli energetici delle particelle che costituiscono il sistema si riduce, cioe' i livelli energetici diventano piu' "densi")

- A titolo di esempio, considerate il sistema di tre particelle di p. 245 con energia totale pari a $3q$ e supponete che il suo volume aumenti da V_1 a V_2 . Come detto sopra, la conseguenza di un aumento di volume e' un "addensamento" dei livelli energetici. Supponiamo per semplicita' che in seguito all'aumento di volume lo schema dei livelli energetici si modifichi come mostrato qua sotto:



Dovrebbe essere evidente che l'aumento di volume con il conseguente addensamento dei livelli energetici rende accessibile un numero maggiore di microstati. Ad esempio, il microstato in cui la particella n.1 occupa il livello a energia $1.5q$, la particella n.2 occupa il livello ad energia $0.5q$ e la particella n.3 occupa il livello ad energia q realizza la giusta energia totale ($3q$), ma non esisteva prima dell'aumento di volume.

- (**FIXME:** numero di microstati maggiore \Rightarrow maggiore dispersione dell'energia \Rightarrow entropia come misura della dispersione dell'energia totale di un sistema \Rightarrow la spontaneità di un processo interpretabile come tendenza alla dispersione dell'energia)
- La disuguaglianza di Clausius.

Abbiamo visto che il secondo principio si applica ai sistemi isolati.

Per un sistema qualunque, non isolato, il secondo principio deve considerare il (super)sistema: (sistema+ambiente).

In tal caso vale:

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_{amb} \geq 0$$

Se il sistema cede o acquista un calore δq , l'ambiente acquista o cede, rispettivamente, lo stesso calore. Quindi deve essere:

$$\delta q_{amb} = -\delta q$$

Abbiamo visto in generale che, siccome l'ambiente ha una capacita' termica infinita, gli scambi di calore dal suo punto di vista sono sempre reversibili (p. 40).

Allora possiamo dire:

$$\begin{aligned} dS_{amb} &= \frac{\delta q_{amb}}{T} \quad (\text{perche' l'ambiente scambia} \\ &\quad \delta q_{amb} \text{ reversibilmente}) \\ &= -\frac{\delta q}{T} \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned}dS_{sist} - \frac{\delta q}{T} &\geq 0 \\dS_{sist} &\geq \frac{\delta q}{T}\end{aligned}$$

Questa disuguaglianza viene detta disuguaglianza di Clausius e ci tornera' utile in piu' occasioni.

La sua importanza sta' nel fatto che essa stabilisce una relazione fra la variazione di entropia *del sistema* e il calore scambiato *dal sistema* alla temperatura a cui e' avvenuto tale scambio. In altre parole, la disuguaglianza di Clausius riguarda **il solo sistema**, anche quando il sistema non e' isolato.

- La disuguaglianza di Clausius ci consente di dimostrare in generale che, quando un processo viene compiuto reversibilmente:
 - ⇒ il lavoro fatto **dal sistema** sull'ambiente e' massimo
 - ⇒ il lavoro fatto **dall'ambiente** sul sistema e' minimo

E' sufficiente combinare il primo principio con la disuguaglianza di Clausius:

$$\begin{cases} dU = \delta q + \delta w \\ \delta q \leq TdS \end{cases} \implies dU \leq TdS + \delta w$$

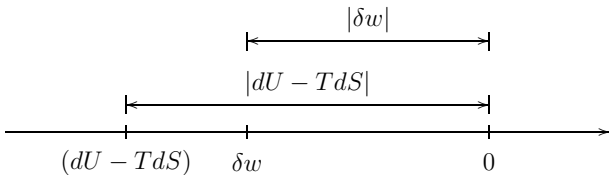
ovvero:

$$\delta w \geq dU - TdS$$

Quindi:

\Rightarrow se il sistema compie lavoro sull'ambiente, allora tale lavoro e' di segno *negativo* e quindi:

$$\delta w \geq dU - TdS \implies |\delta w| \leq |dU - TdS|$$



cioe' $|dU - TdS|$ rappresenta il limite *massimo* del (valore assoluto del) lavoro che il sistema puo' compiere sull'ambiente. Tale limite

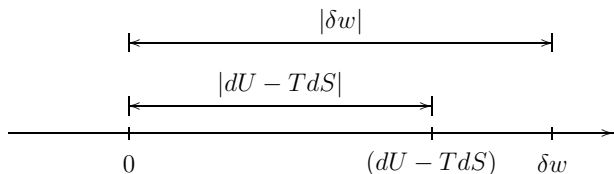
massimo si raggiunge quando vale il segno di uguaglianza, ovvero quando il sistema compie lavoro reversibilmente.

⇒ se l'ambiente compie lavoro sul sistema, allora tale lavoro è di segno *positivo*.

Il termine $dU - TdS$ è anch'esso sempre positivo: infatti, lo è sicuramente se il processo è reversibile, perché in tal caso $dU - TdS = \delta w > 0$ per ipotesi; ma il valore di $dU - TdS$ è lo stesso anche se il processo non è reversibile, perché tale termine contiene solo funzioni di stato, la cui variazione è indipendente dal percorso.

Ma allora::

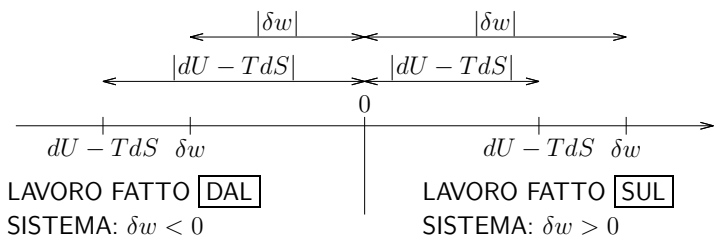
$$\delta w \geq dU - TdS \quad \Rightarrow \quad |\delta w| \geq |dU - TdS|$$



cioè $|dU - TdS|$ rappresenta il limite *minimo* del (valore assoluto del) lavoro che l'ambiente può compiere sul sistema. Tale li-

mite minimo si raggiunge quando vale il segno di uguaglianza, ovvero quando l'ambiente compie lavoro sul sistema in modo reversibile.

Diagramma riassuntivo:



Per aiutarvi a ricordare:

il lavoro irreversibile sta' sempre *a destra* del lavoro reversibile

- In base a quanto appena visto si puo' trarre la seguente conclusione: i processi piu' convenienti (dal punto di vista dell'ambiente, cioe' dal nostro) sono sempre quelli *reversibili*.

- ⇒ Se un sistema ci fornisce lavoro (ad esempio un'automobile), allora ce ne darà la quantità massima quando lavora reversibilmente.
- ⇒ Se siamo noi a dover fare lavoro su un sistema (per forzarlo a compiere un processo non spontaneo) allora faremo la minor fatica se lavoriamo in modo reversibile.

Questa è una cosa che l'uomo ha sempre saputo, fin dai tempi più remoti, e ben prima che venisse razionalizzata dalla termodinamica: nella costruzione di qualsiasi macchina l'uomo ha sempre cercato di minimizzare gli attriti, ovvero (p. 28) di rendere i processi più vicini possibile al limite della reversibilità (la disuguaglianza di Clausius ci consente di vedere sotto questo aspetto l'invenzione della ruota (!), grazie alla quale facciamo meno fatica sostituendo l'attrito "radente" con un minore attrito "volvente")

- Un'altra applicazione della disuguaglianza di Clausius ci consente di verificare che il secondo principio prevede correttamente il verso spontaneo del trasferimento di calore irreversibile fra due corpi a diversa temperatura.

Consideriamo lo scambio di una quantità di calore infinitesima δq fra un corpo caldo a temperatura T_2 e un corpo freddo a temperatura T_1 , isolati dal resto dell'universo.

1. Il processo e' chiaramente irreversibile perche' la driving force (cioe' la differenza di temperatura) e' finita
2. E' chiaro che il calore perso da uno dei due corpi deve essere uguale a quello acquistato dall'altro
3. Siccome la quantita' di calore scambiata e' infinitesima, possiamo assumere che la temperatura di ciascuno dei due corpi non vari in seguito al processo.

Allora, se il calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo, si ha, in base alla disuguaglianza di Clausius:

$$\begin{aligned}dS_{caldo} &> -\frac{\delta q}{T_2} \\dS_{freddo} &> \frac{\delta q}{T_1}\end{aligned}$$

(notate il segno $>$ perche' il processo e' irreversibile)

Ma allora:

$$dS_{univ} = dS_{caldo} + dS_{freddo} > -\frac{\delta q}{T_2} + \frac{\delta q}{T_1} > 0$$

Se il trasferimento avvenisse in senso inverso, si avrebbe:

$$dS_{caldo} > \frac{\delta q}{T_2}$$

$$dS_{freddo} > -\frac{\delta q}{T_1}$$

e:

$$dS_{univ} = dS_{caldo} + dS_{freddo} > \frac{\delta q}{T_2} - \frac{\delta q}{T_1} < 0$$

Vediamo quindi che il secondo principio prevede correttamente che il calore fluisca spontaneamente dal corpo caldo a quello freddo e non viceversa (perché in tal caso si potrebbe avere $dS_{univ} \leq 0$)

- Variazioni di entropia nelle transizioni di stato

E' semplice ricavare la variazione di entropia per una transizione di stato che avvenga reversibilmente, cioè in condizioni di equilibrio.

(Abbiamo visto come un processo chimico possa essere fatto avvenire reversibilmente o irreversibilmente a p.)

In tali condizioni il trasferimento di calore e' reversibile e, se la transizione avviene a pressione costante,

come di solito accade, il calore scambiato e' uguale alla variazione di entalpia.

Quindi, per una transizione di stato che avviene alla pressione standard ($P^\ominus = 1 \text{ bar}$) e alla temperatura costante della transizione T_{tr} , si avra':

$$\begin{aligned}dS_{tr}^\ominus &= \frac{\delta q_{rev}}{T_{tr}} \\ \Delta_{tr}S^\ominus &= \frac{1}{T_{tr}} \int \delta q_{rev} \\ &= \frac{\Delta_{tr}H^\ominus}{T_{tr}}\end{aligned}$$

- Ad esempio, per l'acqua, l'entalpia standard di ebollizione a 373.15 K e' 40.656 kJ/mol . Quindi l'entropia standard di ebollizione per mole alla stessa temperatura sara':

$$\begin{aligned}\Delta_{eb}S_{H_2O,373 \text{ K}}^\ominus &= \frac{40.656 \times 10^3}{373.15} \\ &= 108.95 \text{ J}/(\text{K mol})\end{aligned}$$

- Siccome la fusione, la vaporizzazione e la sublimazione sono processi invariabilmente *endotermici* (cioe'

avvengono con *assorbimento* di calore), ne segue che, altrettanto invariabilmente, le corrispondenti variazioni di entropia saranno positive:

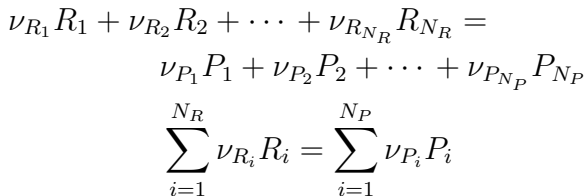
transizione	ΔS
fusione	> 0
vaporizzazione	> 0
sublimazione	> 0

Questo significa che per l'entropia di una sostanza nei tre stati di aggregazione principali, deve essere sempre:

$$S_{solido} < S_{liquido} < S_{gas}$$

- Variazioni di entropia nelle reazioni chimiche.

In modo del tutto analogo a quanto visto per l'entalpia standard di reazione, per la generica reazione:



l'entropia standard di reazione e':

$$\Delta_R S^\ominus = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} S_{P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} S_{R_i}^\ominus$$

- Variazione di entropia con la temperatura a pressione o volume costanti.

Come abbiamo già visto, a volume costante si ha:

$$\delta q_{rev} = C_V dT$$

e a pressione costante:

$$\delta q_{rev} = C_P dT$$

Quindi, nota l'entropia a una certa temperatura, l'entropia a una temperatura diversa si trova così'.

Volume costante:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$
$$dS = \frac{C_V dT}{T}$$

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

Pressione costante:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$dS = \frac{C_P dT}{T}$$

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

• Il terzo principio della termodinamica

- L'enunciato del terzo principio è:

L'entropia di un solido cristallino perfetto a 0 K è 0 J/K.

- Il terzo principio è facilmente accettabile alla luce della definizione statistica dell'entropia (p. 249). In un solido cristallino perfetto a 0 K l'energia è la minima possibile; il valore minimo

di energia puo' essere realizzato in un solo modo: e cioe' quello in cui tutti gli atomi/molecole costituenti il solido si trovino nel livello energetico piu' basso. Ma cio' equivale a dire che per un solido cristallino perfetto a 0 K il numero di microstati compatibili con l'energia totale del sistema e' 1, ovvero l'entropia e' nulla:

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0$$

- Il terzo principio della termodinamica consente di misurare l'entropia *assoluta* dei composti.

Infatti, riprendendo le espressioni viste sopra, misurando accuratamente le capacita' termiche di un composto nel campo di temperature comprese fra 0 K e una temperatura di interesse, si ha (ad esempio per il riscaldamento del composto a pressione costante):

$$\begin{aligned} S_T &= S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \\ &= \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{perche' } S_0 = 0 \text{ J/K}) \end{aligned}$$

- Notate che l'assegnazione di un valore "assoluto" e' possibile solo per l'entropia (grazie al

terzo principio): per l'energia interna (e quindi tutte le funzioni di stato definite in termini dell'energia interna, come l'entalpia) cio' non e' possibile, perche' non e' possibile stabilire "a quanto ammonta" l'energia interna di un sistema (se anche considerassimo un solido cristallino perfetto a 0 K, si potrebbe pensare che l'energia cinetica delle molecole sia prossima a zero, ma resterebbe sempre l'energia potenziale di interazione fra le molecole, che e' un contributo certamente *non* trascurabile all'energia interna).

Il primo principio ci consente solo di misurare le *variazioni* di energia interna in seguito a scambi di calore e/o lavoro.

- Siccome le capacita' termiche sono positive per tutti i composti, dal terzo principio segue che l'entropia di una sostanza e' sempre *positiva* (intuitivamente: l'entropia di un solido cristallino perfetto a 0 K ha il minimo valore possibile; a qualsiasi altra temperatura ($> 0 K$) e per qualsiasi altro stato di aggregazione ci aspettiamo che il numero di microstati compatibili con l'energia totale del sistema sia > 1 e quindi un valore di entropia positivo).
- Le entropie assolute per un grandissimo numero di sostanze sono raccolte in tabelle e posso-

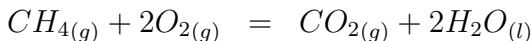
no essere utilizzate per ricavare la variazione di entropia di qualsiasi reazione.

Esempio.

Dati i seguenti valori dell'entropia molare standard (cioè a $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$) a $T = 298 \text{ K}$:

composto	$S_{m,298}^\ominus$	
$CH_{4(g)}$	186.3	$J/(K \text{ mol})$
$O_{2(g)}$	205.1	$J/(K \text{ mol})$
$CO_{2(g)}$	213.7	$J/(K \text{ mol})$
$H_2O_{(l)}$	69.9	$J/(K \text{ mol})$

si ricava la variazione standard di entropia per la combustione del metano:



$$\begin{aligned}\Delta_R S_{298}^\ominus &= S_{CO_{2(g),m,298}}^\ominus + 2S_{H_2O_{(l),m,298}}^\ominus \\ &\quad - \left(S_{CH_{4(g),m,298}}^\ominus + 2S_{O_{2(g),m,298}}^\ominus \right) \\ &= 213.7 + 2 \times 69.9 \\ &\quad - (186.3 + 2 \times 205.1) \\ &= -243.0 \text{ J}/(K \text{ mol})\end{aligned}$$

La variazione negativa e' ragionevole, visto che si passa da tre moli di molecole in fase gas a una sola mole di molecole in fase gas e due moli in fase liquida, a entropia molto minore.

(Domanda: tutti sappiamo che la combustione del metano e' un processo spontaneo; eppure essa avviene con una variazione di entropia *negativa*: sapreste spiegare come mai cio' e' possibile?)

Energia libera di Helmholtz ed energia di Gibbs

- L'energia libera di Helmholtz e l'energia di Gibbs sono delle funzioni di comodo che si definiscono per poter valutare la spontaneita' di un processo *basandosi solo sulle proprieta' del sistema* (cioe': non devo considerare le variazioni di entropia dell'ambiente).
- Il prezzo da pagare per avere questo vantaggio e' che i criteri di spontaneita' basati su queste due funzioni non sono generali, ma valgono solo in particolari condizioni:

funzione	condizioni
energia libera di Helmholtz:	T e V costanti, solo lavoro di volume
energia di Gibbs:	T e P costanti, solo lavoro di volume

Le condizioni di validita' corrispondono tuttavia alla stragrande maggioranza dei casi di interesse pratico.

L'energia libera di Helmholtz

- L'energia libera di Helmholtz e' definita cosi':

$$A = U - TS$$

dove tutte le funzioni di stato si riferiscono al solo sistema.

L'energia libera di Helmholtz e' una funzione di stato ed e' una grandezza estensiva. Le dimensioni sono quelle di un'energia.

- Uso della funzione di Helmholtz come criterio di spontaneita'.

In pratica, quando T e V sono costanti e c'è solo lavoro di volume, il secondo principio della termodinamica (nella forma della disuguaglianza di Clausius, p. 253) si può riscrivere in termini della funzione di Helmholtz:

$$\begin{aligned}dS - \frac{\delta q}{T} &\geq 0 \\dS - \frac{dU}{T} &\geq 0 \quad (V \text{ costante e solo lavoro di volume,}) \\TdS - dU &\geq 0 \\dU - TdS &\leq 0 \\dA &\leq 0 \quad (T \text{ costante})\end{aligned}$$

Cioè: per un processo a temperatura e volume costanti e in presenza di solo lavoro di volume:

$$dA \leq 0$$

ovvero, per un processo finito:

$$\Delta A \leq 0$$

Il segno $<$ vale per processi spontanei (irreversibili), il segno $=$ vale per processi reversibili (che avvengono, cioè, in condizioni di equilibrio).

La cosa importante è che la variazione infinitesima è riferita al solo sistema (non devo considerare l'ambiente).

- Il criterio di spontaneità basato sull'energia libera di Helmholtz è quindi il seguente:

a temperatura e volume costanti e in assenza di lavoro extra un processo sarà:

⇒ spontaneo (favorito)

se avviene con *diminuzione* di energia libera di Helmholtz ($dA < 0$)

⇒ non spontaneo (sfavorito)

se avviene con *aumento* di energia libera di Helmholtz ($dA > 0$) (in tal caso è spontaneo il processo inverso)

⇒ reversibile

(che avviene, cioè, in condizioni di equilibrio) se l'energia libera di Helmholtz resta costante ($dA = 0$)

- Con un ragionamento identico a quello fatto per l'entropia a p. 224 (e seguenti), dal criterio di spontaneità basato sull'energia libera di Helmholtz:

$$\Delta A < 0$$

si deduce quanto segue.

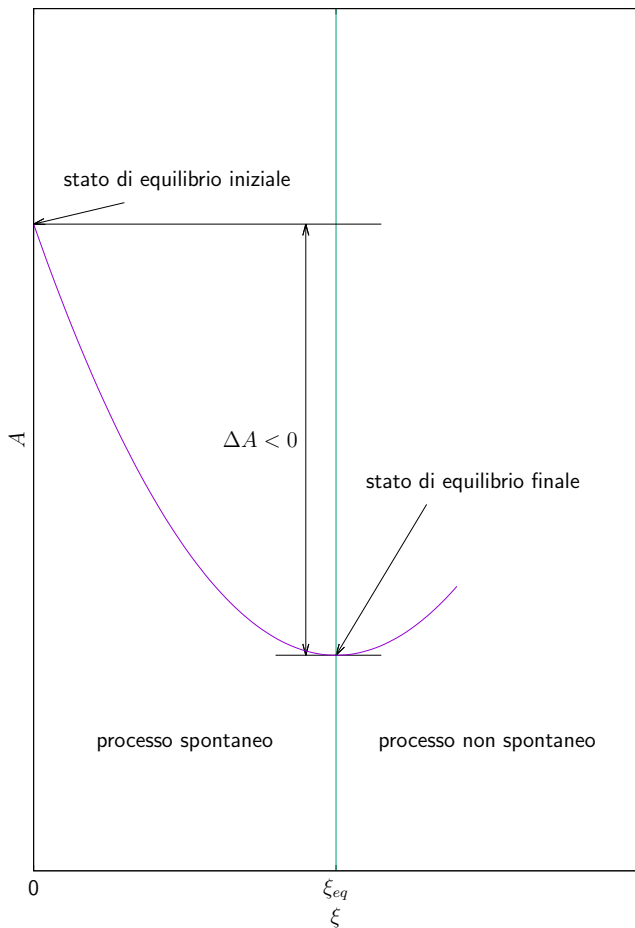
Se indichiamo con ξ una generica variabile che descrive l'evoluzione di un sistema lungo la traiettoria che rappresenta un processo spontaneo nello spazio delle fasi (a T e V costanti e in presenza di solo lavoro di volume), allora dovrà essere:

$$\frac{dA}{d\xi} < 0$$

in ogni punto interno alla traiettoria (A decrescente),
e:

$$\frac{dA}{d\xi} = 0$$

quando il sistema ha raggiunto lo stato finale di equilibrio (A minima).



- Notate che a p. 224 l'entropia da considerare era quella dell'universo, mentre in questo caso la fun-

zione di Helmholtz e' quella del solo sistema.

Inoltre, siccome la condizione di spontaneita' espressa in termini della funzione di Helmholtz, $\Delta A < 0$, e' invertita rispetto a quella espressa in termini dell'entropia, $\Delta S_{univ} > 0$, l'andamento della funzione di Helmholtz durante un processo spontaneo e' monotono *decescente* (anziche' *crescente*) e l'estremo raggiunto nello stato di equilibrio finale e' un *minimo* (anziche' un *massimo*).

L'energia di Gibbs

- In modo analogo all'energia di Helmholtz, l'energia di Gibbs e' definita cosi':

$$G = H - TS$$

L'energia di Gibbs e' una funzione di stato ed e' una grandezza estensiva. Le dimensioni sono quelle di un'energia.

- Uso della funzione di Gibbs come criterio di spontaneita'.

In modo analogo a quanto visto per la funzione di Helmholtz, quando T e P sono costanti e c'è solo lavoro di volume, la disuguaglianza di Clausius (p. 253) si può riscrivere in termini della funzione di Gibbs:

$$\begin{aligned}dS - \frac{\delta q}{T} &\geq 0 \\dS - \frac{dH}{T} &\geq 0 \quad (P \text{ costante e solo lavoro di volume,}) \\TdS - dH &\geq 0 \\dH - TdS &\leq 0 \\dG &\leq 0 \quad (T \text{ costante})\end{aligned}$$

Cioè, per un processo a temperatura e pressione costanti e in presenza di solo lavoro di volume:

$$dG \leq 0$$

Il segno $<$ vale per processi spontanei (irreversibili), il segno $=$ vale per processi reversibili (che avvengono, cioè, in condizioni di equilibrio).

La cosa importante è che la variazione infinitesima è riferita al solo sistema (non devo considerare l'ambiente).

- Il criterio di spontaneità basato sull'energia di Gibbs è quindi il seguente:

a temperatura e pressione costanti e in assenza di lavoro extra un processo sarà:

⇒ spontaneo (favorito)

se avviene con *diminuzione* di energia di Gibbs ($dG < 0$)

⇒ non spontaneo (sfavorito)

se avviene con *aumento* di energia di Gibbs ($dG > 0$) (in tal caso è spontaneo il processo inverso)

⇒ reversibile

(che avviene, cioè, in condizioni di equilibrio) se l'energia di Gibbs resta costante ($dG = 0$)

- Anche per l'energia di Gibbs vale una considerazione analoga a quella fatta per l'energia di Helmholtz a p. 272 (e in generale per l'entropia a p. 224).

Dal criterio di spontaneità basato sull'energia di Gibbs:

$$\Delta G < 0$$

si deduce quanto segue.

Se indichiamo con ξ una generica variabile che descrive l'evoluzione di un sistema lungo la traiettoria che

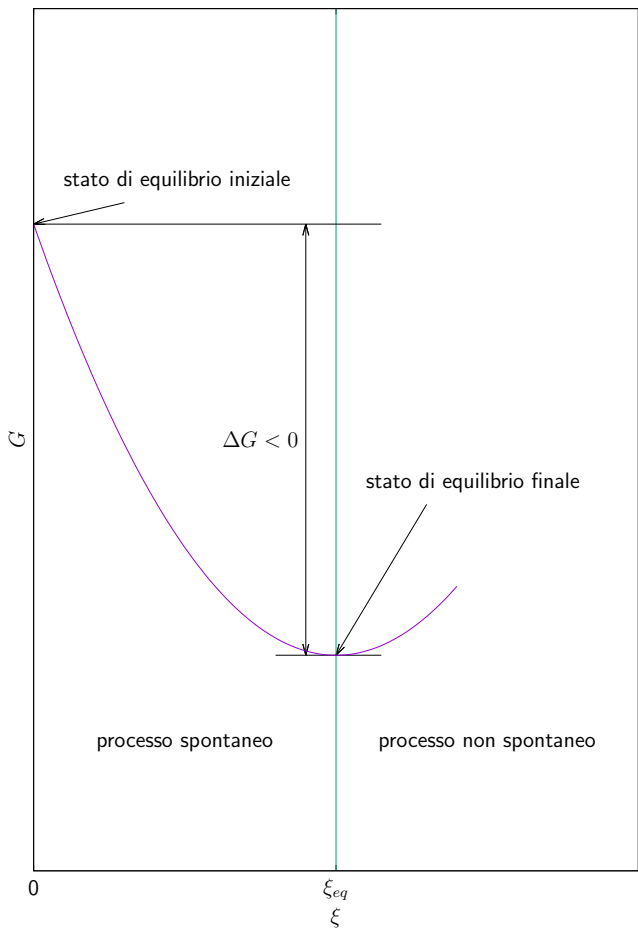
rappresenta un processo spontaneo nello spazio delle fasi (a T e P costanti e in presenza di solo lavoro di volume), allora dovrà essere:

$$\frac{dG}{d\xi} < 0$$

in ogni punto interno alla traiettoria (G decrescente),
e:

$$\frac{dG}{d\xi} = 0$$

quando il sistema ha raggiunto lo stato finale di equilibrio (G minima).



- Come già' osservato per la funzione di Helmholtz, anche in questo caso la funzione di Gibbs da consi-

derare e' quella del solo sistema e il suo andamento durante un processo spontaneo e' monotono *decre-scente*. L'estremo raggiunto nello stato di equilibrio finale e' un *minimo*.

- Illustreremo quantitativamente con un esempio specifico questo aspetto dell'andamento della funzione di Gibbs durante un processo spontaneo a p. 349 e ne faremo uso per ricavare la legge dell'azione di massa a p. 398.

-

FIXME (start)

Dalla:

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

valida a T e P costanti si deduce che la spontaneita' di un processo $\Delta G < 0$ e' determinata dal bilancio fra il termine ΔH (ie natura endo/esotermica del processo) e il termine $T\Delta S$ (ie variazione di entropia del sistema).

FIXME (end)

- L'energia standard di Gibbs molare.

Le entalpie e le entropie standard molari per le reazioni possono essere combinate per ottenere le energie standard di Gibbs molari:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$$

valida a $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$ e alla temperatura T .

Per maggiore comodità, come visto per l'entalpia standard di formazione, si definisce l'energia standard di Gibbs di formazione come la variazione di energia di Gibbs quando una mole di un composto si forma a partire dai suoi elementi alla pressione standard e a una data temperatura.

Avendo tabelle estese di energie di Gibbs di formazione, in modo identico a quanto visto per le entalpie di reazione, le energie di Gibbs di reazione possono essere ricavate combinando opportunamente le energie di Gibbs di formazione, ciascuna moltiplicata per il rispettivo coefficiente stechiometrico:

$$\begin{aligned} \nu_{R_1} R_1 + \nu_{R_2} R_2 + \cdots + \nu_{R_{N_R}} R_{N_R} = \\ \nu_{P_1} P_1 + \nu_{P_2} P_2 + \cdots + \nu_{P_{N_P}} P_{N_P} \end{aligned}$$

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \Delta_F G_{P_i}^\ominus - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \Delta_F G_{R_i}^\ominus$$

Atkins, capitolo 5

L'equazione fondamentale

- Possiamo combinare il primo e il secondo principio in un'unica equazione che chiameremo **equazione fondamentale**.

Il primo principio e':

$$dU = \delta q + \delta w$$

Sotto le seguenti ipotesi:

- ⇒ processo reversibile
- ⇒ sistema chiuso (cioe' che non scambia materia con l'ambiente)
- ⇒ composizione costante (considereremo gli effetti delle variazioni di composizione piu' avanti)
- ⇒ solo lavoro di volume

vale:

$$\delta q = \delta q_{rev} = TdS \quad (\text{per il secondo principio})$$

$$\delta w = -PdV \quad (\text{ipotesi di reversibilita' e solo lavoro di volume})$$

Otteniamo così l'equazione fondamentale:

$$dU = TdS - PdV$$

- Importante: abbiamo ricavato questa relazione sotto l'ipotesi di reversibilità. Ma essa contiene *solo funzioni di stato* e quindi l'espressione *resta valida* anche per un processo irreversibile.

Come abbiamo detto altre volte, la reversibilità o meno del processo influisce sul calore e il lavoro, che non sono funzioni di stato.

Se il processo è irreversibile, calore e lavoro sono diversi dal caso reversibile:

$$\delta q_{irrev} < TdS \quad (\text{disuguaglianza di Clausius})$$

$$\delta w_{irrev} > -PdV \quad (\text{visto in generale})$$

ma *la loro somma* rimane invariata (per gli stessi stati iniziale e finale, ovviamente).

Le proprietà dell'energia di Gibbs

- Introduciamo l'equazione fondamentale nella definizione dell'energia di Gibbs.

Per un sistema chiuso a composizione costante e senza lavoro extra si ha:

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

- Questa espressione mostra che per le condizioni date le variabili indipendenti “naturali” da cui dipende G sono la pressione e la temperatura.
- Inoltre, in base al primo e secondo principio (quindi da fonti fisiche, non matematiche), noi sappiamo che G e' una funzione di stato.

Allora la matematica ci dice che il differenziale di G , pensata come funzione di P e T , deve essere:

$$dG(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Per confronto si ottiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Queste espressioni mostrano come varia G in funzione di P e T .

- Siccome V e' sempre positivo, dalla:

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

segue che G cresce con la pressione (a T e composizione costanti). Inoltre, siccome, a parita' di numero di moli, il volume degli stati di aggregazione varia normalmente nell'ordine:

$$\text{solido} < \text{liquido} \ll \text{gas}$$

si ricava che G e' piu' sensibile alla pressione (cioe' $(\partial G/\partial P)_T$ e' piu' grande) nelle fasi gassose che in quelle condensate.

- Siccome S e' sempre positiva (per il terzo principio), dalla:

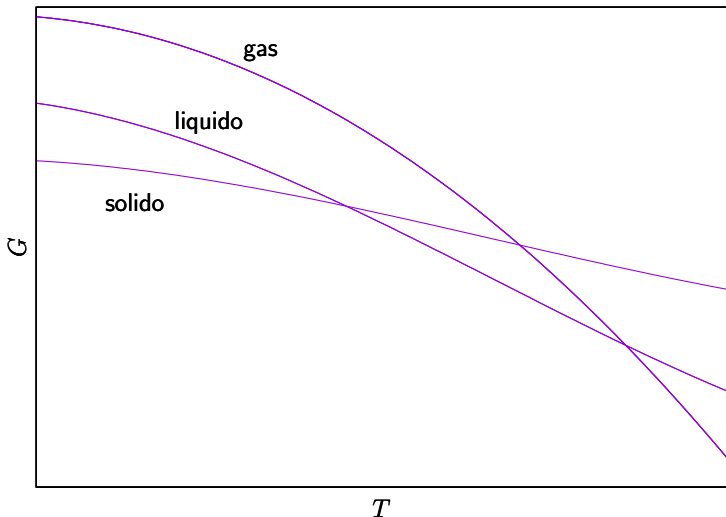
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

segue che G e' una funzione decrescente della temperatura (a P e composizione costanti).

Inoltre, siccome, a parita' di numero di moli, l'entropia degli stati di aggregazione varia nell'ordine:

$$\text{solido} < \text{liquido} < \text{gas}$$

si ricava che la pendenza negativa di $G(T)$ segue lo stesso ordine:



- Calcolo della variazione dell'energia di Gibbs con la temperatura.

La relazione:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

esprime la variazione dell'energia di Gibbs con la temperatura in termini dell'entropia del sistema.

E' possibile e soprattutto utile, come vedremo, esprimere la derivata dell'energia di Gibbs rispetto alla

temperatura in funzione dell'entalpia (anzichè dell'entropia).

A questo scopo è più semplice considerare la dipendenza dalla temperatura di G/T piuttosto che di G .

Allora:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P &= \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G}{T^2} && \text{(derivata del rapporto di funzioni)} \\ &= \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - (H - TS)}{T^2} && \text{(definizione di } G\text{)} \\ &= \frac{-TS - (H - TS)}{T^2} && \text{(per quanto già visto)} \\ &= -\frac{H}{T^2}\end{aligned}$$

- Applichiamo il risultato appena ottenuto al processo costituito da una reazione chimica:

reagenti = prodotti

Si avra':

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G_{prod}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_{prod}}{T^2}$$
$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G_{reag}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_{reag}}{T^2}$$

Facendo la differenza membro a membro:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G_{prod}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \left(\frac{G_{reag}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P =$$
$$-\left(\frac{H_{prod}}{T^2} - \frac{H_{reag}}{T^2} \right)$$
$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Cioe': la conoscenza del ΔH di una reazione fornisce anche la previsione di come il ΔG cambiera' con la temperatura (a P costante).

Ricordate che il ΔG esprime il grado di spontaneita' della reazione e quindi il risultato ottenuto ci permette di rispondere a questa domanda (di enorme interesse pratico): "questa reazione e' (s)favorita a una certa temperatura; diventera' (o non diventera') spontanea a un'altra temperatura? "

- Calcolo della variazione dell'energia di Gibbs con la pressione. Dalla:

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

si ricava, a T costante:

$$\begin{aligned}dG &= VdP \\ \Delta G &= \int_{P_1}^{P_2} VdP\end{aligned}$$

ovvero, per le corrispondenti quantita' molari:

$$\Delta G_m = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

Per risolvere l'integrale, si deve sapere come V_m varia con la pressione a T costante.

- Normalmente, per fasi condensate questa variazione e' molto piccola e quindi, in questi casi:

$$\Delta G_m \approx V_m \Delta P$$

Inoltre, siccome il volume molare di liquidi e solidi e' molto piccolo, l'energia di Gibbs delle fasi condensate varia molto poco con la pressione.

- Per il gas ideale $V_m = RT/P$ e allora:

$$\Delta G_m = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$
$$G_m(P_2) = G_m(P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Se $P_1 = P^\ominus$ e P_2 e' una pressione generica P , allora:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

- Notate: se il gas ideale considerato si trova in una miscela con altri gas ideali, allora nell'espressione su scritta P e P^\ominus sono le pressioni *parziali* del gas considerato; l'espressione e' completamente indipendentemente dalla pressione *totale*, fintanto che consideriamo due stati in cui le pressioni parziali del componente considerato siano P e P^\ominus , rispettivamente. Detto in altri termini, l'energia di Gibbs molare di un gas ideale **dipende solo dalla sua pressione parziale** e non dalla pressione totale della miscela (ideale) in cui esso eventualmente si trova. Questo e' del tutto ragionevole: data l'assenza di forze intermolecolari e il volume nullo delle particelle, in una miscela di gas ideali, ciascun componente ignora totalmente la presenza degli altri e quindi si comporta come se da solo occupasse tutto il volume a disposizione.

(Ricordate questa considerazione: la useremo nel trattamento della pressione osmotica, p. 383)

- I gas reali e la fugacita'.

La relazione scritta sopra e' molto attraente per la sua semplicita', ma vale solo per il gas ideale.

Ci piacerebbe molto se potessimo mantenere la stessa forma analitica anche per i gas reali.

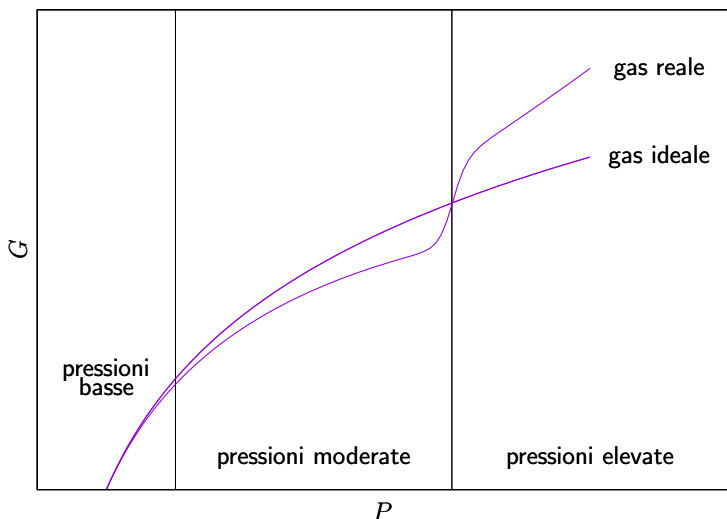
In realta' cio' e' possibile, se paghiamo il prezzo di introdurre una funzione empirica f , funzione della pressione e della temperatura del gas reale, definita proprio in modo tale che la relazione:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{f}{P^\ominus}$$

sia sempre vera (cioe' inserendo f nell'espressione, si deve ottenere l'energia di Gibbs molare del gas *reale* per le condizioni date di pressione e temperatura).

f viene chiamata **fugacita'** e ha le dimensioni di una pressione.

- Per capire meglio che cosa sia la fugacita', cerchiamo prima di capire come deve essere l'andamento dell'energia di Gibbs molare per un gas reale rispetto al gas ideale (guardate la figura).



Teniamo presente che l'energia di Gibbs alla pressione P e' data, in generale, da:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + \int_{P^\ominus}^P V_m dP$$

Questa relazione vale per qualsiasi sostanza (non solo per i gas).

Noi abbiamo gia' discusso il comportamento del volume molare V_m di un gas reale rispetto al gas ideale

quando abbiamo parlato del coefficiente di compressione Z .

⇒ A pressioni sufficientemente basse, il gas reale si comporta in modo ideale e quindi il suo volume molare e la sua energia di Gibbs devono essere identici a quelli del gas ideale

⇒ A pressioni moderatamente elevate, le forze intermolecolari nel gas reale sono di carattere *attrattivo* e quindi, a parità di pressione, il volume molare del gas reale è *più piccolo* di quello del gas ideale. Ciò implica che lo stesso deve valere per l'energia di Gibbs (guardate la relazione scritta sopra e la figura)

⇒ A pressioni decisamente elevate, le molecole del gas reale sono molto vicine e quindi le forze intermolecolari diventano violentemente repulsive. Il gas reale diventa meno compressibile del gas ideale e il suo volume molare, a parità di pressione, è ora *maggiore* di quello del gas ideale. Lo stesso deve valere per l'energia di Gibbs (guardate l'espressione generale scritta sopra).

- Sulla base di quanto appena detto, come ci aspettiamo che vari la fugacità di un gas reale in funzione della pressione?

Tenete presente che la fugacità deve essere tale da far sì che, inserita nella relazione:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{f}{P^\ominus}$$

fornisca il corretto valore di $G_m(P)$ per il gas *reale*.

Allora:

⇒ A pressioni sufficientemente basse l'energia di Gibbs del gas reale e ideale è la stessa e quindi deve essere anche:

$$f = P$$

⇒ A pressioni moderatamente elevate l'energia di Gibbs del gas reale è minore di quella del gas ideale. Se inserissimo la pressione misurata con un manometro (cioè la pressione sperimentale, P) del gas reale nell'espressione:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

otterremmo un valore *troppo elevato*, perché questa espressione vale per il gas ideale.

Se vogliamo che la *stessa* espressione ci fornisca il valore corretto di $G_m(P)$, invece di P dobbiamo inserirvi un valore *minore*: tale valore e' appunto quello della fugacita' f .

Quindi, in questa regione di valori di pressione, la fugacita' deve essere *minore* della pressione (misurabile sperimentalmente) perche' deve fornire valori di energia di Gibbs *minori* di quelli del gas ideale:

$$f < P$$

⇒ A pressioni decisamente elevate l'energia di Gibbs del gas reale e' maggiore di quella del gas ideale. Questa volta, se inserissimo la pressione sperimentale del gas reale nell'espressione:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

otterremmo un valore *troppo basso* (guardate la figura di prima).

Se vogliamo che la *stessa* espressione ci fornisca il valore corretto di $G_m(P)$, invece di P dobbiamo inserirvi un valore *maggiore*: di nuovo, tale valore e' quello della fugacita' f .

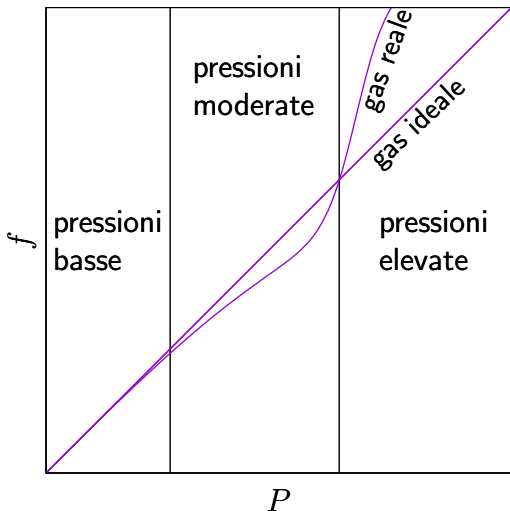
Quindi, in questa regione di valori di pressione, la fugacità deve essere *maggiore* della pressione sperimentale perché deve fornire valori di energia di Gibbs *maggiori* di quelli del gas ideale:

$$f > P$$

- Quanto detto si può rappresentare con un grafico f vs P .

Per un gas ideale, ovviamente, si ha $f = P$ a tutte le pressioni: l'andamento è quello della retta bisettrice del primo quadrante.

Per un gas reale si avrà un andamento che coincide con la retta $f = P$ a basse pressioni, mostra una deviazione negativa a pressioni intermedie ($f < P$) e una deviazione positiva a pressioni elevate ($f > P$):



- Da quanto detto si capisce anche perché la fugacità si chiama così: essa rappresenta infatti una misura di quanto le molecole di un gas reale tendono a “fuggire” le une dalle altre (abbiamo infatti visto che la fugacità è tanto più grande quanto più intense sono le interazioni intermolecolari *repulsive*).
- Normalmente la fugacità viene usata tramite un cosiddetto **coefficiente di fugacità**, definito come:

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

da cui:

$$f = \Phi P$$

E' chiaro che la conoscenza del coefficiente di fugacita' e' equivalente a quella della fugacita' stessa.

- Come detto, la fugacita' (o il coefficiente di fugacita') va determinata *sperimentalmente* per ogni gas reale in un range di temperature e pressioni di interesse.

In particolare, il coefficiente di fugacita' a una certa temperatura e pressione puo' essere ricavato da misure del coefficiente di compressione di un gas reale.

Per vedere come, cominciamo con l'osservare che la variazione di energia di Gibbs molare per un gas reale che passi da uno stato a pressione P' e fugacita' f' allo stato a pressione P e fugacita' f si puo' scrivere nel modo seguente:

$$\Delta G_m = \int_{P'}^P V_m dP = RT \ln \frac{f}{f'}$$

La prima uguaglianza e' semplicemente l'espressione generale (valida per qualsiasi stato di aggregazione): vi compare la pressione e non la fugacita' perche' la

non idealita' del gas e' contenuta "naturalmente" nel volume molare V_m .

La seconda uguaglianza si ottiene sottraendo membro a membro le due espressioni che danno l'energia di Gibbs molare del gas reale nei due stati corrispondenti alle fugacita' f ed f' , rispettivamente:

$$\begin{aligned} G_m(P) &= G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{f}{P^\ominus} \\ G_m(P') &= G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{f'}{P^\ominus} \\ \hline \Delta G_m &= RT \ln \frac{f}{f'} \end{aligned}$$

Per il gas ideale si puo' scrivere, analogamente:

$$\Delta G_{m,ideale} = \int_{P'}^P V_{m,ideale} dP = RT \ln \frac{P}{P'}$$

Facciamo la differenza membro a membro:

$$\begin{aligned} \int_{P'}^P V_m dP - \int_{P'}^P V_{m,ideale} dP &= RT \ln \frac{f}{f'} - RT \ln \frac{P}{P'} \\ RT \ln \left(\frac{f}{P} \frac{P'}{f'} \right) &= \int_{P'}^P (V_m - V_{m,ideale}) dP \end{aligned}$$

$$\ln \left(\frac{f}{P} \frac{P'}{f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (V_m - V_{m,ideale}) dP$$

Per definizione: $f/P = \Phi$ e quindi:

$$\ln \left(\Phi \frac{P'}{f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (V_m - V_{m,ideale}) dP$$

Ora prendiamo il limite per $P' \rightarrow 0$ di ambo i membri:

$$\lim_{P' \rightarrow 0} \left(\ln \left(\Phi \frac{P'}{f'} \right) \right) = \lim_{P' \rightarrow 0} \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (V_m - V_{m,ideale}) dP$$

Quando $P' \rightarrow 0$, la fugacita' diventa uguale alla pressione perche' il comportamento del gas tende a quello ideale; quindi:

$$\lim_{P' \rightarrow 0} \ln \left(\Phi \frac{P'}{f'} \right) = \ln \Phi$$

Il secondo membro diventa semplicemente:

$$\lim_{P' \rightarrow 0} \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (V_m - V_{m,ideale}) dP =$$
$$\frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{m,ideale}) dP$$

In definitiva:

$$\ln \Phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{m,ideale}) dP$$

Infine, osserviamo che il volume molare del gas ideale e' semplicemente:

$$V_{m,ideale} = \frac{RT}{P}$$

mentre quello del gas reale si puo' esprimere tramite il fattore di compressione Z :

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

Il risultato finale e':

$$\begin{aligned}\ln \Phi &= \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP \\ \ln \Phi &= \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP\end{aligned}$$

Quindi il coefficiente di fugacita' Φ corrispondente alla pressione P puo' essere ricavato dalla misura sperimentale dell'integrale al secondo membro (ad esempio, si puo' effettuare una serie di determinazioni di $(Z-1)/P$ nel range di pressioni $[0, P]$, fittarle con un polinomio e risolvere l'integrale per via analitica).

Notate ancora che Z dipende dalla temperatura, oltre che dalla pressione, e quindi la serie di misure di $(Z-1)/P$ al variare della pressione va effettuata a temperatura costante.

Atkins, capitolo 6

- In questo capitolo ci occuperemo delle **transizioni di stato** (o **transizioni di fase**) in sistemi chiusi monocomponente, cioè costituiti da un'unica sostanza (e quindi la composizione del sistema non varia).

La descrizione fenomenologica delle transizioni di fase

- Prima di trattare le transizioni di fase in modo formale con la termodinamica, le analizziamo in modo empirico.
- Per **fase** intendiamo una porzione di materia in cui tutte le proprietà chimiche e fisiche sono indipendenti dal punto in cui vengono misurate (quindi ciò che caratterizza una fase è la sua **omogeneità**).
- Si parla di fasi solide, liquide o gassose. Inoltre, una stessa sostanza può esistere in diverse fasi solide, un fenomeno detto **polimorfismo**.
- Una **transizione di stato** o **transizione di fase** consiste in un processo in cui una certa fase si trasforma in un'altra:

$$\text{fase } \alpha = \text{fase } \beta$$

- Le principali transizioni di stato sono:

 fusione 	solido	→	liquido
 congelamento 	liquido	→	solido
 evaporazione 	liquido	→	gas
 condensazione 	gas	→	liquido
 sublimazione 	solido	→	gas
 deposizione 	gas	→	solido

Esistono anche molte transizioni fra due fasi solide diverse della stessa sostanza.

- Una transizione di stato avviene per valori determinati di pressione e temperatura.

Ad esempio, alla pressione di 1 *atm* l'acqua è stabile nella fase solida (ghiaccio) a temperature inferiori a $0^\circ C$, mentre è stabile nella fase liquida a temperature superiori a $0^\circ C$.

A $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 0^\circ C$ ($273.15 K$), ghiaccio e acqua liquida hanno la stessa stabilità e coesistono in equilibrio.

- In generale, si dice **temperatura di transizione** la temperatura alla quale (per una certa pressione) due fasi sono in equilibrio.

Analogamente, si dice **pressione di transizione** la pressione alla quale (per una certa temperatura) due fasi sono in equilibrio.

- Prima di continuare, e' opportuno un chiarimento.

Mentre la termodinamica, come vedremo, consente di prevedere le temperature e/o le pressioni a cui avvengono le transizioni di fase, essa non dice nulla sulla **velocita'** di questi processi. Alcune transizioni di fase sono talmente lente che in pratica non avvengono: cioe', una sostanza puo' permanere indefinitamente in una fase *instabile* dal punto di vista termodinamico, unicamente perche' la sua trasformazione nella fase piu' stabile e' incommensurabilmente lenta.

Questo avviene spesso tra fasi solide diverse, poiche' la mobilita' degli atomi e molecole in fase solida e' molto limitata.

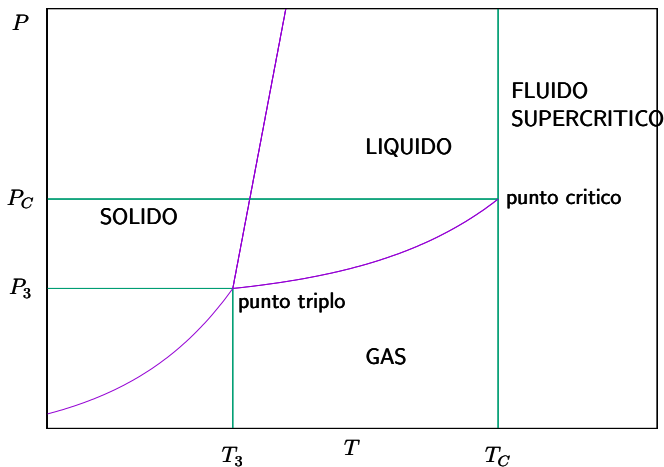
Una fase che non sarebbe stabile nelle condizioni date di temperatura e pressione, ma che esiste solo grazie alla lentezza della sua trasformazione viene detta **fase metastabile**.

- I **diagrammi di stato** (o **diagrammi di fase**).

Le condizioni di temperatura e pressione in cui le diverse fasi di una sostanza sono stabili vengono rappresentate sinteticamente con i cosiddetti **diagrammi di stato**.

Si tratta di diagrammi in cui il piano P vs T viene suddiviso in regioni in ciascuna delle quali una determinata fase della sostanza risulta termodinamicamente stabile.

- Un tipico diagramma di stato per il caso piu' semplice di un'unica sostanza che puo' esistere solo nelle tre fasi solida, liquida e gas (cioe' non presenta fasi solide diverse) e' il seguente:



- Il piano $P T$ viene suddiviso in regioni da curve dette **limiti di fase**. Ciascuna curva rappresenta il confine fra due regioni in ciascuna delle quali una determinata fase della sostanza e' termodinamicamente la piu' stabile.

In tutti i punti di una curva che rappresenta il confine fra due fasi, queste ultime **coesistono in equilibrio**: cioè hanno la medesima stabilità termodinamica e nessuna delle due ha tendenza a trasformarsi nell'altra.

- Le regioni di esistenza delle fasi solida, liquida e gassosa sono facilmente individuabili:
 - ⇒ la fase gassosa occupa la parte bassa e a destra del piano, corrispondente ad alte temperature e basse pressioni
 - ⇒ la fase solida occupa invece la fascia sinistra e in alto del piano, in cui si hanno basse temperature e pressioni elevate
 - ⇒ la fase liquida è stabile nella regione a destra e in alto, a temperature e pressioni (moderatamente) elevate
- Il limite di fase solido/liquido ha normalmente una pendenza molto accentuata e positiva e cioè è facilmente razionalizzabile.

Innanzitutto osserviamo che:

- ⇒ a temperatura maggiore, le molecole hanno energia cinetica maggiore e quindi un aumento di temperatura (a pressione costante) favorisce sempre la fase liquida rispetto alla fase

solida, perché nella fase liquida le molecole possiedono una maggiore libertà di movimento

⇒ d'altro canto, un aumento di pressione (a temperatura costante) favorisce la fase (fra solida e liquida) che ha un volume molare minore; detto in modo equivalente: la fase a volume molare minore (più densa) è favorita da un aumento di pressione, mentre quella a volume molare maggiore (meno densa) è favorita da una diminuzione di pressione

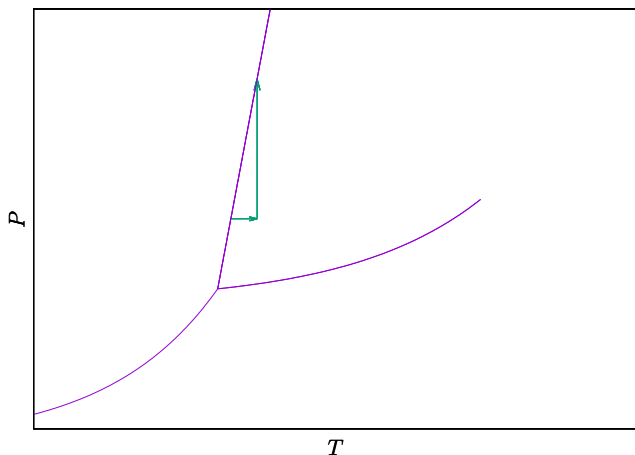
Immaginate allora che un sistema costituito da una sostanza pura si trovi su un punto del limite di fase solido/liquido, cioè che siano presenti sia la fase solida che la fase liquida in equilibrio.

Per quanto osservato sopra, se in queste condizioni aumentiamo la temperatura a pressione costante, la fase solida scompare e il sistema si troverà tutto in fase liquida, favorita dall'aumento di temperatura.

Ci poniamo ora la domanda: in che verso dobbiamo variare la pressione (a temperatura costante) se vogliamo ripristinare l'equilibrio solido/liquido?

Per la maggior parte delle sostanze, il volume molare della fase solida $V_{m(sol)}$ è minore di quello della fase liquida $V_{m(liq)}$ (cioè la densità del solido è maggiore di quella del liquido); in base alle osservazioni fatte

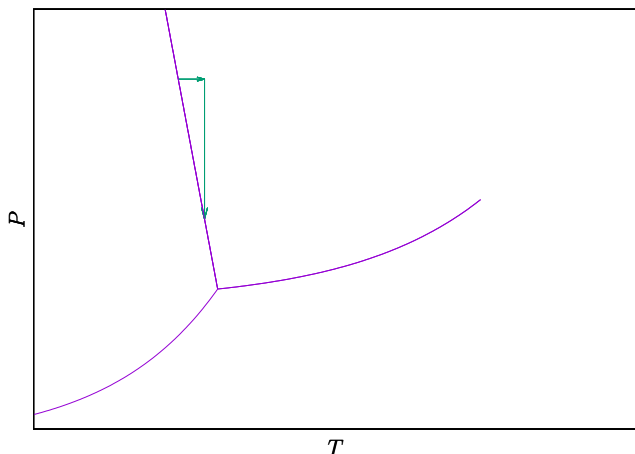
sopra, segue che, in questi casi, potremo favorire la ricomparsa della fase solida *aumentando* la pressione. Cio' significa che la pendenza del limite di fase solido/liquido sara' positiva (guardate la figura di seguito). Inoltre, siccome le fasi condensate sono molto poco compressibili, l'aumento di pressione per ripristinare l'equilibrio deve essere molto grande, ovvero la pendenza (positiva) del limite di fase sara' molto accentuata.



Per un piccolo numero di sostanze, si ha invece:

$$V_{m(sol)} > V_{m(liq)}$$

e quindi, in questo caso, ripetendo il ragionamento fatto sopra, si giunge alla conclusione che il ripristino dell'equilibrio fra solido e liquido richiede una *diminuzione* della pressione (a temperatura costante). Cio' significa che la pendenza del limite di fase solido/liquido sara' in questo caso negativa (e sempre molto accentuata).



L'acqua appartiene allo sparuto gruppo di sostanze in cui la fase solida e' meno densa della fase liquida e cio' si spiega con il legame idrogeno. Nel ghiaccio, le molecole d'acqua hanno una struttura molto aperta proprio a causa del legame idrogeno che impedisce loro di impaccarsi in modo compatto. La

conseguenza e' che la densita' del ghiaccio e' minore di quella dell'acqua liquida (cioe' il volume molare del ghiaccio e' *maggiore* di quello dell'acqua liquida) e quindi, in questo caso, la fase solida e' favorita da una *diminuzione* di pressione.

- Per capire come si possono usare i diagrammi di stato, immaginiamo di avere una sostanza in fase gassosa chiusa in un cilindro con pistone mobile.

Innanzitutto, se e' presente solo la fase gas, dobbiamo necessariamente trovarci in un punto della regione in cui tale fase e' la piu' stabile. Tale punto e' indicato con *A* nella figura.

Cosa accade se aumentiamo la pressione a temperatura costante?

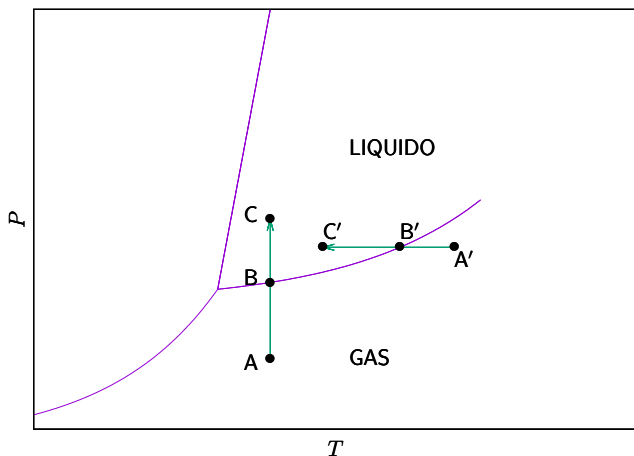
Cio' equivale a muoversi lungo il percorso verticale *ABC* e si realizza praticamente abbassando il pistone.

Notate che abbiamo gia' discusso questo processo quando abbiamo parlato delle isoterme dei gas reali: in quel caso il processo era rappresentato sul piano *PV*, ora stiamo discutendo la stessa identica cosa, ma la seguiamo con il diagramma di stato sul piano *PT*.

In tutti i punti del tratto *AB* il sistema resta in fase gassosa: aumentiamo la pressione, ma la fase gassosa rimane la piu' stabile.

Quando la pressione raggiunge il valore corrispondente al punto B siamo arrivati al limite di fase che fa da confine fra gas e liquido. Cio' significa che in queste condizioni la fase liquida ha la stessa stabilita' di quella gassosa. Quello che succede in pratica e' che nel contenitore compaiono le prime gocce di liquido e le due fasi (liquida e gassosa) coesistono in equilibrio.

La pressione del gas in equilibrio col liquido nel punto B si chiama **pressione di vapore** del liquido alla temperatura data.



Se continuiamo ad abbassare il pistone, la pressione non varia finche' nel cilindro e' presente ancora del

gas. Infatti, man mano che abbassiamo il pistone, del gas si trasforma continuamente in liquido e la pressione della fase gassosa residua non cambia.

Sul diagramma di stato, pur continuando ad abbassare il pistone, restiamo fermi al punto B .

Quando tutto il gas e' condensato, il pistone si e' adagiato sulla superficie della fase liquida, che ora e' l'unica presente. La pressione che esercitiamo ha superato di un infinitesimo il valore che aveva in B : non c'e' piu' equilibrio fra fase liquida e fase gassosa e la fase liquida e' diventata la fase piu' stabile.

Se continuiamo a premere sul pistone, ci spostiamo lungo il tratto BC : cioe', a questo punto, stiamo premendo il pistone sulla superficie di un liquido.

- Una discussione analoga vale per il raffreddamento della fase gassosa a pressione costante lungo il percorso $A'B'C'$ nella figura (provate a ripetere il ragionamento da soli!)
- Simili argomenti si applicano anche agli altri limiti di fase (solido/gas o solido/liquido)
- Il punto triplo.

Su ciascun limite di fase (la curva che fa da confine fra due regioni di stabilita' del piano PT) ci sono infiniti punti di equilibrio fra le due corrispondenti fasi.

Ad esempio, la curva solido gas e' il luogo di tutti e soli i punti del piano PT in cui la fase solida e quella gassosa sono in equilibrio. Detto in altri termini, esistono infinite condizioni di temperatura e pressione per le quali la fase solida della sostanza puo' coesistere in equilibrio con la fase gassosa (naturalmente, per ogni temperatura esiste una e una sola pressione corrispondente all'equilibrio; ma le coppie di valori (P, T) per cui si ha equilibrio solido/gas sono infinite: tutti i punti della curva solido/gas).

Tuttavia, se e' vero che esistono infinite coppie di valori di temperatura e pressione per cui 2 fasi possono coesistere in equilibrio, sul diagramma di fase esiste un **unico punto** in cui tutte e tre le fasi (solida, liquida e gassosa) coesistono in equilibrio: tale punto e' l'unico punto comune a tutti e tre i limiti di fase e viene chiamato **punto triplo**. Le coordinate di tale punto sul piano PT sono dette, rispettivamente, **temperatura e pressione del punto triplo**.

Ad esempio, ghiaccio, acqua liquida e acqua gassosa possono esistere in equilibrio solamente a $T = 273.16 \text{ K}$ e $P = 611 \text{ Pa}$. Per nessun'altra coppia di valori di temperatura e pressione si puo' avere equilibrio fra tutti e tre gli stati di aggregazione dell'acqua.

Guardando il diagramma di stato si verifica in modo semplice che:

- la pressione del punto triplo e' la massima pressione a cui si puo' avere equilibrio tra solido e gas
- la pressione del punto triplo e' la minima pressione a cui puo' esistere la fase liquida
- se la pendenza del limite di fase solido/liquido e' positiva, la temperatura del punto triplo e' la minima temperatura a cui puo' esistere la fase liquida

e cosi' via.

- Il punto critico.

Consideriamo la curva liquido/gas. Essa parte dal punto triplo e si estende con andamento crescente verso destra.

Un modo equivalente di interpretarla dal punto di vista sperimentale e' quello di considerare un recipiente chiuso di volume costante e inizialmente vuoto in cui poniamo una certa' quantita' della sostanza che costituisce il nostro sistema in fase liquida.

Se la temperatura e' maggiore di quella del punto triplo, una parte del liquido evapora e il gas formato va ad occupare la parte libera del recipiente. L'evaporazione continua fino a che si raggiunge l'equilibrio (determinato dal fatto che la velocita' di evaporazione diventa uguale a quella di condensazione) (naturalmente, facciamo l'ipotesi di avere introdotto nel

recipiente una quantità di liquido sufficiente a far sì che del liquido sia ancora presente quando si è raggiunto l'equilibrio).

Quando l'equilibrio è stato raggiunto, ci troviamo su un punto della curva liquido/gas.

Se ora aumentiamo la temperatura, il sistema non è più all'equilibrio. L'aumento della temperatura determina un'ulteriore evaporazione di liquido con conseguente aumento della pressione di vapore fino a che si raggiunge un nuovo stato di equilibrio, cioè ci siamo spostati verso destra sulla curva liquido/gas.

Se continuiamo ad aumentare la temperatura aspettando che dopo ogni aumento il sistema raggiunga l'equilibrio, ci spostiamo progressivamente verso destra lungo la curva di equilibrio liquido/gas. In tutti i punti visitati in questo esperimento, il recipiente contiene sempre 2 fasi nettamente distinguibili: la fase liquida sul fondo e la fase gassosa nella parte superiore; le due fasi hanno caratteristiche fisiche diverse, e in particolare la fase liquida ha densità maggiore di quella gassosa.

Tuttavia, all'aumentare della temperatura, la densità della fase liquida diminuisce e quella della fase gassosa aumenta. Si giunge pertanto ad una temperatura limite, detta **temperatura critica**, alla quale le due densità, quella del liquido e quella del gas, diventano uguali.

Per tale temperatura (e per tutte le temperature superiori), il recipiente non contiene più 2 fasi, ma è invaso da un'unica fase che viene detta **fluido supercritico** (ne avevamo già parlato a proposito dei gas reali).

Quindi la temperatura critica è la massima temperatura a cui possono esistere le fasi liquida e gassosa della sostanza.

I fluidi supercritici hanno diverse applicazioni pratiche.

Ad esempio, il diossido di carbonio supercritico viene usato per estrarre la caffeina dal caffè mediante solubilizzazione selettiva. L'eliminazione della CO_2 al termine del processo è particolarmente semplice: basta portare la soluzione in condizioni ordinarie e tutta la CO_2 si separa tornando in fase gassosa, senza lasciare alcun residuo tossico.

- L'ebollizione.

L'evaporazione di un liquido interessa normalmente solo la sua superficie, nel senso che solo le molecole alla superficie del liquido lo possono abbandonare per passare in fase gassosa.

Tuttavia questo è vero solo fino a che la pressione esterna è *maggiore* della pressione di vapore del liquido: in tali condizioni, infatti, l'evaporazione all'interno della massa del liquido non avviene perché,

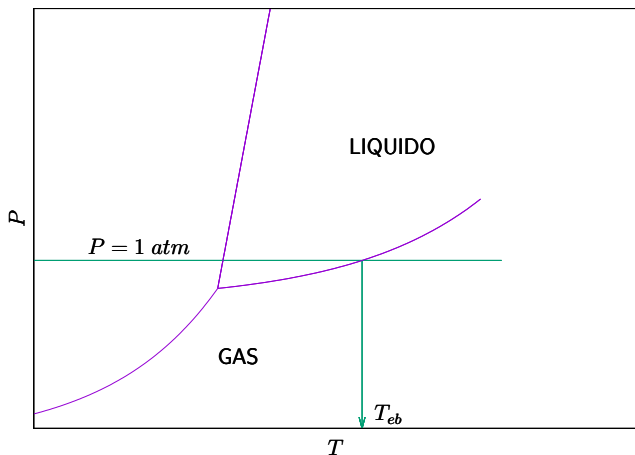
se avvenisse, dovrebbe portare alla formazione di bolle di gas; ma la pressione all'interno di tali bolle sarebbe la pressione di equilibrio alla temperatura data e quindi risulterebbe *minore* di quella esterna: le bolle non riescono a formarsi perché “non ne hanno la forza”.

Questo problema non esiste alla superficie del liquido, dove, per passare allo stato gassoso, le molecole non hanno bisogno di riunirsi in bolle.

Quando però la pressione di vapore del liquido (cioè la pressione del gas che sta in equilibrio col liquido) diventa uguale o maggiore della pressione esterna, allora l'evaporazione può avere luogo anche nella massa del liquido, perché ora le bolle hanno una pressione sufficiente a non farsi “schiacciare” dalla pressione esterna.

Quando si raggiunge questa condizione, l'evaporazione avviene in tutto il liquido (non solo alla sua superficie) e prende il nome di **ebollizione**.

Per un recipiente aperto (quindi sottoposto ad una pressione esterna di 1 atm) e contenente un liquido, la **temperatura di ebollizione** è individuata sul diagramma di stato dall'intersezione della retta orizzontale a $P = 1 \text{ atm}$ con la curva di equilibrio liquido vapore.



Dal diagramma di stato si vede che la temperatura di ebollizione diminuisce al diminuire della pressione esterna. Questo spiega perché per cuocere la pasta in alta montagna ci vuole più tempo che in pianura. Infatti la pressione atmosferica diminuisce con l'altitudine e quindi in alta montagna l'acqua bolle a temperature inferiori (anche di una decina di gradi) a $100^\circ C$: per cucinare la pasta a $90^\circ C$ bisogna impiegare un tempo maggiore che a $100^\circ C$.

La discussione termodinamica delle transizioni di fase

- La discussione termodinamica quantitativa delle transizioni di fase e' basata sull'energia di Gibbs molare. Tale grandezza e' talmente importante che ad essa viene dato il nome proprio di **potenziale chimico** e il simbolo μ :

$$\mu \equiv G_m = \frac{G}{n}$$

- Innanzitutto e' facile spiegare come mai un aumento di temperatura causi le transizioni solido/liquido liquido/gas o solido/gas di una sostanza.

Bisogna tenere presente che una transizione di fase avverra' spontaneamente (a una certa temperatura e pressione) se l'energia libera molare della fase "di arrivo" e' minore di quella della fase "di partenza" (ricordate che il criterio di spontaneita' e' $dG < 0$, cioe' nella transizione l'energia di Gibbs del sistema deve diminuire).

Abbiamo visto che l'energia di Gibbs molare, ovvero il potenziale chimico, varia con la temperatura nel modo seguente:

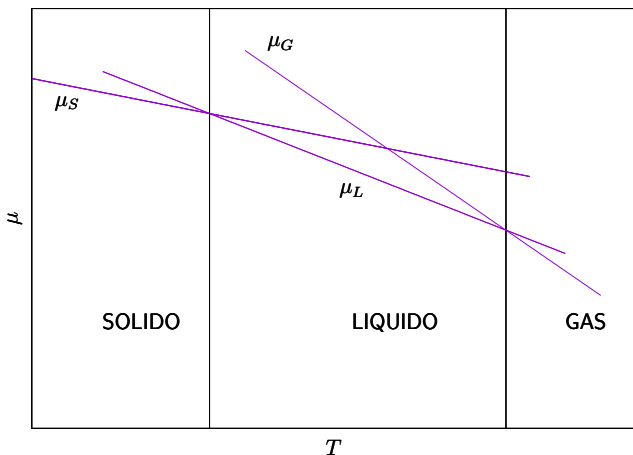
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \equiv \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

Siccome l'ordine delle entropie molari (sempre positive per il terzo principio) e':

$$\text{solido} < \text{liquido} < \text{gas}$$

segue che il potenziale chimico decresce in funzione della temperatura nello stesso ordine.

Allora (guardate la figura): a temperature molto basse il potenziale chimico della fase solida sara' minore di quelli della fase liquida o gassosa e la fase piu' stabile sara' il solido; all'aumentare della temperatura il potenziale chimico della fase liquida diminuisce piu' rapidamente di quello della fase solida e a un certo punto diventera' minore di esso: e' questa la temperatura a cui si avra' la transizione solido/liquido; aumentando ancora la temperatura, il potenziale chimico della fase gassosa, che diminuisce piu' rapidamente di quello della fase liquida, a un certo punto diventa minore del potenziale chimico della fase liquida e si ha la transizione liquido/gas.



Quindi, da un punto di vista termodinamico, le transizioni di fase avvengono in seguito a variazioni del potenziale chimico, a loro volta causate da variazioni di pressione e/o temperatura.

- Possiamo spiegarci in modo semplice anche l'influenza della pressione sulla temperatura di fusione.

Abbiamo visto che per la maggioranza delle sostanze la curva di equilibrio solido/liquido è molto ripida e ha pendenza positiva: questo significa che un aumento della pressione determina un aumento della temperatura di fusione; cioè a pressione maggiore la temperatura di fusione è maggiore.

L'acqua costituisce un'eccezione: per essa la curva solido/liquido ha pendenza negativa e quindi la tem-

peratura di fusione del ghiaccio diminuisce a pressione maggiore (fra l'altro, su questo si basa l'uso dei pattini per scivolare sul ghiaccio).

Tutto cio' e' facilmente razionalizzabile con l'espressione che abbiamo ricavato per la variazione dell'energia di Gibbs con la pressione:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m$$

Il potenziale chimico cresce con la pressione ($V_m > 0$) e la rapidita' con cui cresce e' uguale al volume molare.

Allora, se, come avviene per la maggior parte delle sostanze:

$$V_{m,solido} < V_{m,liquido}$$

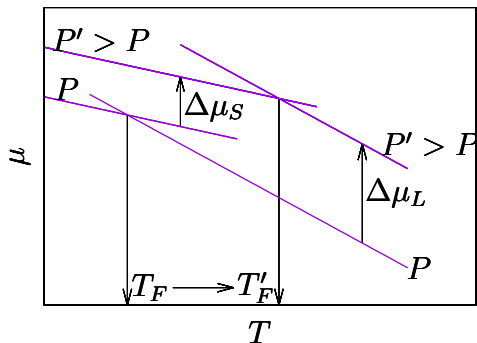
un aumento di pressione shifta verso l'alto il potenziale chimico del solido *meno* di quello del liquido: il risultato e' che la temperatura di fusione (che si ha in corrispondenza all'intersezione dei due potenziali chimici) e' *maggiore* a pressione maggiore (guardate la figura superiore).

Viceversa, se, come avviene per l'acqua:

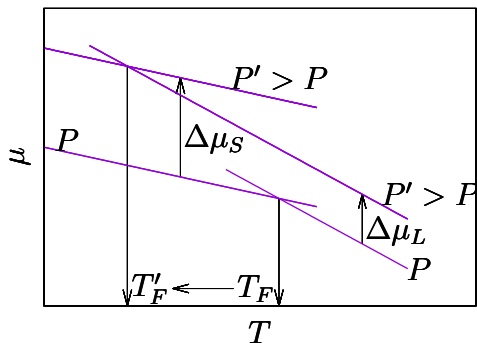
$$V_{m,solido} > V_{m,liquido}$$

allora un aumento di pressione shifta verso l'alto il potenziale chimico del solido *piu'* di quello del liquido; in questo caso (guardate la figura inferiore) la temperatura di fusione e' *minore* a pressione maggiore.

$$V_{m,S} < V_{m,L} \Rightarrow \Delta\mu_S < \Delta\mu_L$$



$$V_{m,S} > V_{m,L} \Rightarrow \Delta\mu_S > \Delta\mu_L$$



- Per spingerci oltre nel trattamento quantitativo delle transizioni di fase dobbiamo fare affidamento su una conseguenza del criterio di spontaneità a T e P costanti basato sull'energia di Gibbs che abbiamo ricavato dal secondo principio.

Per un sistema costituito da una o piu' fasi vale infatti la seguente affermazione:

se il sistema e' all'equilibrio, allora il potenziale chimico di una sostanza deve essere lo stesso in tutti i suoi punti

- Questa affermazione e' del tutto generale e ne faremo uso in piu' occasioni.

Applicata alle transizioni di fase, essa implica che se piu' fasi della stessa sostanza coesistono in equilibrio, il potenziale chimico della sostanza deve essere lo stesso in tutte le fasi.

- E' semplice dimostrare la verita' di questa affermazione.

Supponiamo che il potenziale chimico (cioe' l'energia di Gibbs molare) di una sostanza sia μ_1 nella regione 1 e μ_2 nella regione 2 di un sistema.

Se trasferiamo una quantita' infinitesima dn (espressa in moli) della sostanza dalla regione 1 alla regione 2 a T e P costanti, l'energia di Gibbs del sistema deve cambiare di $-\mu_1 dn$ nella regione 1 e di $+\mu_2 dn$ nella regione 2.

In totale, la variazione (infinitesima) di energia di Gibbs del sistema e':

$$dG = -\mu_1 dn + \mu_2 dn$$

$$dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$$

Ma noi sappiamo che per la spontaneità di questo processo deve valere:

$dG < 0$ il processo è spontaneo

$dG = 0$ il processo è reversibile (cioè avviene in condizioni di equilibrio)

$dG > 0$ il processo non è spontaneo

Combinando ciò con quanto scritto sopra si ricava la verità dell'affermazione: infatti, se il sistema è all'equilibrio, allora $dG = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$; e siccome le due regioni erano completamente arbitrarie, il potenziale chimico della sostanza deve essere lo stesso in tutti i punti.

- Armati di questa relazione, possiamo ricavare ora le espressioni delle curve che costituiscono i limiti delle varie fasi su un diagramma di stato.

L'idea di base è la seguente. Se il sistema è costituito da due fasi α e β della sostanza in equilibrio, allora deve valere, per quanto appena visto:

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

(Notate che T e P sono, rispettivamente, la temperatura e la pressione *di equilibrio*).

Questa condizione puo' essere elaborata in modo da ottenere la funzione $P = P(T)$ che descrive appunto la curva di equilibrio.

- La relazione generale: l'equazione di Clapeyron.

Differenziando ambo i membri della condizione di equilibrio si ha:

$$d\mu_{\alpha}(T, P) = d\mu_{\beta}(T, P)$$

Ricordiamoci che il potenziale chimico non e' altro che l'energia di Gibbs molare, e quindi possiamo scrivere i due differenziali nel modo che gia' conosciamo:

$$\begin{aligned} V_{\alpha,m}dP - S_{\alpha,m}dT &= V_{\beta,m}dP - S_{\beta,m}dT \\ (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})dP &= (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})dT \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \end{aligned}$$

(con $\Delta S_m = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})$ e $\Delta V_m = (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})$)

Se le due fasi sono in equilibrio la pressione e' costante (uguale al valore di equilibrio per la temperatura data). Allora si ha:

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \frac{q_{rev}}{T} \quad (\text{equilibrio}) \\ &= \frac{\Delta H_m}{T} \quad (P \text{ costante})\end{aligned}$$

e quindi si ottiene l'equazione detta di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Questa equazione descrive l'andamento della *pressione di equilibrio* in funzione della *temperatura di equilibrio* fra due fasi qualsiasi (non abbiamo fatto alcuna ipotesi sulla natura delle fasi coinvolte).

- L'equazione di Clapeyron consente di discutere l'andamento qualitativo dei limiti di fase.

Per la transizione solido/liquido, normalmente si ha:

$$\Rightarrow \Delta H_m > 0$$

\Rightarrow $|\Delta V_m|$ e' molto piccolo (di solito ΔV_m e' positivo, ma puo' anche essere negativo, come abbiamo visto per l'acqua)

Ne segue che la curva di equilibrio solido/liquido e' normalmente crescente con una pendenza molto accentuata.

Per le transizioni solido/gas e liquido/gas sia ΔH_m che ΔV_m al denominatore sono sempre positivi e ΔV_m non e' piccolo: le curve di equilibrio saranno sempre crescenti, ma con pendenza decisamente meno marcata del caso solido/liquido.

- La curva di equilibrio solido/liquido.

Se la fase α e' il solido e la fase β e' il liquido, l'espressione puo' essere integrata assumendo, in prima approssimazione, che ΔH_m e ΔV_m siano indipendenti dalla temperatura.

Quindi:

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \\ dP &= \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} dT \\ \int_{P^*}^P dP &= \int_{T^*}^T \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} dT\end{aligned}$$

$$P - P^* = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int_{T^*}^T \frac{1}{T} dT$$

$$P = P^* + \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T}{T^*}$$

- Le curve di equilibrio liquido/gas e solido/gas.

Se la fase α e' il solido o il liquido e la fase β e' il gas, allora possiamo:

- \Rightarrow considerare costante ΔH_m
- \Rightarrow trascurare il volume molare della fase condensata rispetto a quello della fase gassosa
- \Rightarrow assumere comportamento ideale della fase gassosa

Quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

$$dP = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} dT$$

$$dP = \frac{\Delta H_m}{T (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})} dT$$

$$\approx \frac{\Delta H_m}{T V_{\beta,m}} dT \quad (\text{trascurato } V_{\alpha,m})$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{\Delta H_m}{T} \frac{RT}{P} dT \quad (\text{assumo gas ideale}) \\ \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT \\ \int_{P^*}^P \frac{dP}{P} &= \int_{T^*}^T \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT \\ \ln \frac{P}{P^*} &= \frac{\Delta H_m}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (\text{assumo } \Delta H_m \text{ costante}) \\ \ln \frac{P}{P^*} &= \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \\ P &= P^* \exp \left(\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \right) \end{aligned}$$

dove il ΔH_m e' quello di sublimazione o evaporazione, a seconda della transizione di fase considerata.

L'equazione ottenuta viene detta equazione di **Clausius Clapeyron**.

Atkins, capitolo 7

- Nel capitolo precedente abbiamo analizzato sistemi chiusi in cui era presente un'unica sostanza.

In questo capitolo prendiamo in considerazione le **miscele semplici**, cioè sistemi chiusi in cui sono presenti più sostanze diverse (ma che, tuttavia, non reagiscono fra loro chimicamente).

- La principale complicazione dovuta alla presenza di più di un componente è che tutte le funzioni di stato del sistema dipendono non solo dalle variabili di stato che abbiamo considerato finora, ma anche dalla **composizione**.
- La funzione di stato per noi più importante è l'energia di Gibbs.

Per un sistema chiuso (e quindi a massa costante) contenente un'unica sostanza, abbiamo visto che le variabili "naturali" da cui dipende l'energia di Gibbs sono la pressione e la temperatura:

$$G = G(T, P) \quad (\text{per un sistema chiuso a 1 componente})$$

- Se il sistema è una miscela di più componenti, allora l'energia di Gibbs dipende, oltre che da pressione e temperatura, anche dalla composizione della miscela.

- Potete rendervi conto molto facilmente di ciò'. Per semplicità', considerate un sistema costituito da 2 soli componenti A e B . L'energia di Gibbs dipende (anche) dall'energia interna:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

L'energia interna dipende (anche) dalle interazioni fra le molecole che costituiscono il sistema. Se il sistema contiene N_A molecole di A e N_B molecole di B , allora, dette ϵ_{AA} l'energia media di interazione fra molecole di tipo A , ϵ_{BB} l'energia media di interazione fra molecole di tipo B e ϵ_{AB} l'energia media di interazione di molecole di tipo A con molecole di tipo B , il contributo all'energia interna (e quindi all'energia di Gibbs) dovuto alle interazioni intermolecolari sarà:

$$\begin{aligned}
 & N_A \times \left(\boxed{\begin{array}{l} \text{interazioni di 1} \\ \text{mol. } A \text{ con} \\ (N_A - 1) \text{ mol. } A \end{array}} + \boxed{\begin{array}{l} \text{interazioni di 1} \\ \text{mol. } A \text{ con } N_B \\ \text{mol. } B \end{array}} \right) + \\
 & N_B \times \left(\boxed{\begin{array}{l} \text{interazioni di 1} \\ \text{mol. } B \text{ con} \\ (N_B - 1) \text{ mol. } B \end{array}} + \boxed{\begin{array}{l} \text{interazioni di 1} \\ \text{mol. } B \text{ con } N_A \\ \text{mol. } A \end{array}} \right) = \\
 & N_A ((N_A - 1) \epsilon_{AA} + N_B \epsilon_{AB}) + N_B ((N_B - 1) \epsilon_{BB} + N_A \epsilon_{AB}) \\
 & = N_A (N_A - 1) \epsilon_{AA} + N_A N_B \epsilon_{AB} + N_B (N_B - 1) \epsilon_{BB}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + N_A N_B \epsilon_{AB} \\
= & N_A (N_A - 1) \epsilon_{AA} + N_B (N_B - 1) \epsilon_{BB} + 2N_A N_B \epsilon_{AB} \\
= & N_A^2 \epsilon_{AA} - N_A \epsilon_{AA} + N_B^2 \epsilon_{BB} - N_B \epsilon_{BB} + 2N_A N_B \epsilon_{AB}
\end{aligned}$$

Con: $(N_A + N_B) = N$, $x_A = N_A/N$ e $x_B = N_B/N$ si ha:

$$\begin{aligned}
= & N^2 x_A^2 \epsilon_{AA} - N x_A \epsilon_{AA} + N^2 x_B^2 \epsilon_{BB} \\
& - N x_B \epsilon_{BB} + 2N^2 x_A x_B \epsilon_{AB}
\end{aligned}$$

Innanzitutto si vede che l'espressione su scritta (e quindi l'energia di Gibbs del sistema) dipende dal numero totale di molecole N : cio' non e' sorprendente, dal momento che G e' una grandezza estensiva.

Tuttavia, siccome i termini ϵ_{AA} , ϵ_{BB} e ϵ_{AB} sono in generale diversi fra loro, l'espressione ottenuta dimostra anche che l'energia di Gibbs dipende dalla *composizione* del sistema, tramite le frazioni x_A e x_B .

- Notate che, se fosse:

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB} = \epsilon$$

si avrebbe:

$$\begin{aligned} N^2 x_A^2 \epsilon_{AA} - N x_A \epsilon_{AA} + N^2 x_B^2 \epsilon_{BB} - N x_B \epsilon_{BB} \\ + 2N^2 x_A x_B \epsilon_{AB} = \\ (N^2 x_A^2 - N x_A + N^2 x_B^2 - N x_B + 2N^2 x_A x_B) \epsilon = \\ (N^2 (x_A^2 + x_B^2 + 2x_A x_B) - N (x_A + x_B)) \epsilon = \\ (N^2 (x_A + x_B)^2 - N (x_A + x_B)) \epsilon = \\ (N^2 - N) \epsilon = N (N - 1) \epsilon \\ \text{(nella penultima uguaglianza sfruttiamo il} \\ \text{fatto che: } (x_A + x_B) = 1) \end{aligned}$$

Questo e' esattamente il contributo all'energia di Gibbs dovuto alle interazioni intermolecolari in un sistema costituito da N molecole identiche che interagiscono con un'energia ϵ per singola interazione.

In questo caso, il contributo dovuto alle interazioni intermolecolari dipende solo dal numero totale di molecole (come deve essere, perche' G e' una grandezza estensiva), ma **non** da x_A ed x_B singolarmente, cioe' non dalla composizione.

- Notate tuttavia che le interazioni intermolecolari non costituiscono l'unico contributo all'energia di Gibbs; questa infatti dipende anche dall'entropia:

$$G = H - TS$$

e quindi, anche se il contributo dovuto alle sole interazioni intermolecolari e' indipendente dalla composizione quando $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB} = \epsilon$, l'energia di Gibbs continua a dipendere dalla composizione anche in tali condizioni perche' una variazione di composizione puo' causare una variazione di entropia (pensate all'entropia come a una misura del disordine nella distribuzione dell'energia fra le particelle del sistema).

- Da quanto detto sopra, segue che per un sistema costituito da N componenti, l'energia di Gibbs e' una funzione non solo della temperatura e della pressione, ma anche del numero di moli di tutti i componenti:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

Notate che la dipendenza dai numeri di moli n_1, n_2, \dots, n_N tiene conto sia della massa totale (data **dalla somma** dei numeri di moli), che della composizione (espressa **dai rapporti** fra i numeri di moli).

- Il potenziale chimico in un sistema a piu' componenti.

Abbiamo visto che il potenziale chimico per un sistema a un solo componente e' definito e coincide con l'energia di Gibbs molare G_m :

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{G}{n} \\ &= G_m \quad (\text{per un sistema a 1 componente})\end{aligned}$$

In un sistema a un solo componente il potenziale chimico dipende solo dalla pressione e dalla temperatura.

- In un sistema a piu' componenti, l'energia di Gibbs e' una funzione di T , P e del numero di moli di tutti i componenti:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

Il suo differenziale e' pertanto dato da:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i$$

(n_j al pedice della derivata rispetto al numero di moli del componente i significa che tale derivata e' fatta mantenendo costante il numero di moli di tutti i componenti diversi dal componente i)

- Il potenziale chimico del componente i in un sistema a più componenti è definito come la corrispondente derivata parziale nell'espressione scritta sopra, cioè:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Quindi, alla luce di questa definizione, il differenziale totale dell'energia di Gibbs per un sistema multicomponente si può riscrivere come:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Per la sua importanza, questa equazione viene chiamata **equazione fondamentale della termodinamica chimica** o **equazione di Gibbs**.

- Per quanto a prima vista possa sembrare il contrario, la definizione del potenziale chimico per un sistema multicomponente è totalmente consistente con la definizione del potenziale chimico che abbiamo dato per un sistema a un solo componente.

Infatti, l'energia di Gibbs di un sistema a un solo componente si può scrivere come:

$$G = nG_m$$

dove n e' il numero di moli dell'unico componente e G_m la sua energia di Gibbs molare.

Inoltre, in un sistema a un componente, si ha:

$$n_i \equiv n$$

e l'indicazione n_j al pedice della derivata parziale non e' necessaria, perche' non ci sono altri componenti.

Allora:

$$\mu_i \equiv \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{T,P} =$$

Nell'ultimo passaggio, G_m e' costante perche' la derivata parziale e' fatta a T e P costanti, e per un sistema monocomponente G_m dipende solo da T e P .

Si vede quindi che la definizione del potenziale chimico per un sistema multicomponente si riduce all'energia di Gibbs molare quando viene applicata in un sistema monocomponente.

- Notate che, essendo la derivata di una funzione di T , P e dei numeri di moli di tutti i componenti del sistema, il potenziale chimico di ciascun componente in un sistema multicomponente **dipende** da T , P e dagli n_j , cioe' dalla composizione.

- Il significato del potenziale chimico in un sistema multicomponente.

Per comprendere meglio cosa significhi la definizione:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

considerate un sistema a T e P costanti e costituito da N componenti **presenti in quantita' molto grandi**.

Se a tale sistema aggiungiamo Δn_i moli del componente i , si puo' assumere che **la composizione** del sistema sia rimasta invariata, perche' Δn_i e' trascurabile rispetto ai numeri di moli dei componenti gia' presenti.

L'aggiunta di Δn_i moli del componente i provoca una corrispondente variazione ΔG dell'energia di Gibbs del sistema. Sempre a causa della massa molto grande del sistema, anche la variazione ΔG della sua energia di Gibbs puo' essere ritenuta trascurabile rispetto all'energia di Gibbs totale.

A tutti gli effetti, quindi, nelle condizioni date si puo' assumere che tanto Δn_i quanto ΔG siano quantita' tendenti a zero. E allora, con buona approssimazione, vale:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \approx \frac{\Delta G}{\Delta n_i}$$

Il rapporto al secondo membro dell'espressione appena scritta ci consente di capire meglio cosa sia effettivamente il potenziale chimico di un componente in un sistema multicomponente:

esso rappresenta l'incremento di energia di Gibbs del sistema per mole di componente i aggiunta, quando la temperatura, la pressione e la composizione del sistema rimangono costanti

- Da quanto detto al punto precedente, dovrebbe essere anche chiaro che il potenziale chimico è una grandezza intensiva, perché ottenuta come rapporto fra due grandezze estensive: ΔG e Δn_i .

(La caratteristica intensiva del potenziale chimico appare particolarmente evidente nel caso di un sistema monocomponente, dove esso coincide con l'energia di Gibbs **molare**)

- A temperatura e pressione costanti, l'energia di Gibbs di un sistema a N componenti è legata ai potenziali chimici di questi da un'equazione molto importante per la sua utilità:

$$G_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

(abbiamo indicato la temperatura e la pressione, costanti, al pedice)

- Questa relazione e' molto importante e il suo significato e' simile a quello dell'espressione vista per la pressione totale di una miscela di gas in funzione delle pressioni parziali.

Cioe':

l'energia di Gibbs di una miscela puo' essere ripartita fra i suoi componenti e il potenziale chimico di un componente puo' essere interpretato come il suo contributo parziale all'energia di Gibbs totale della miscela

- L'equazione appena scritta puo' essere giustificata nel modo seguente.

Consideriamo un processo in cui la massa di un sistema viene aumentata a T e P costanti in modo tale che i numeri di moli dei suoi N componenti passino da:

$$n_1, n_2, \dots, n_N$$

a:

$$Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N$$

Cioè: tutti i numeri di moli vengono cambiati dello stesso fattore K .

Ci proponiamo di calcolare la variazione dell'energia di Gibbs del sistema dovuta a tale processo.

Siccome T e P restano costanti, i corrispondenti termini nel differenziale dell'energia di Gibbs sono nulli e quindi possiamo scrivere:

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_N dn_N$$

(abbiamo indicato la temperatura e la pressione, costanti, al pedice)

La variazione dell'energia di Gibbs cercata si ottiene integrando ambo i membri. Ciascun addendo al secondo membro va integrato fra i due limiti del numero di moli per il corrispondente componente. Il primo membro va integrato fra l'energia di Gibbs corrispondente ai numeri di moli n_1, n_2, \dots, n_N e quella corrispondente ai numeri di moli Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N :

$$\int_{G_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N)}^{G_{T,P}(Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N)} dG_{T,P} = \int_{n_1}^{Kn_1} \mu_1 dn_1 + \int_{n_2}^{Kn_2} \mu_2 dn_2 + \dots$$

L'integrale al primo membro e' semplicemente:

$$\int_{G_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N)}^{G_{T,P}(Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N)} dG_{T,P} = G_{T,P}(Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N)$$

Ora: siccome tutti i numeri di moli sono cambiati **dello stesso fattore**, la **composizione** del sistema e' rimasta invariata durante il processo.

L'energia di Gibbs per un sistema multicomponente dipende dalla temperatura, dalla pressione, dalla composizione e dalla massa totale (ricordate che l'energia di Gibbs e' una grandezza estensiva). Nel processo che stiamo considerando temperatura pressione e composizione sono rimaste costanti, mentre la massa totale del sistema e' cambiata del fattore K : ma allora anche l'energia di Gibbs dello stato finale deve essere cambiata esattamente dello stesso fattore (perche' l'energia di Gibbs e' una grandezza estensiva), cioe':

$$G_{T,P}(Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N) = KG_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N)$$

e quindi l'integrale del primo membro diventa:

$$\int_{G_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N)}^{G_{T,P}(Kn_1, Kn_2, \dots, Kn_N)} dG_{T,P} = (K - 1) G_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_N)$$

Il potenziale chimico dipende da temperatura, pressione e composizione, ma, essendo una grandezza intensiva, **e' indipendente dalla massa totale del sistema**. Siccome nel processo considerato temperatura pressione e composizione sono rimaste costanti, tutti i potenziali chimici al secondo membro sono rimasti anch'essi costanti e quindi il generico integrale i al secondo membro diventa:

$$\int_{n_i}^{Kn_i} \mu_i dn_i = \mu_i \int_{n_i}^{Kn_i} dn_i = \mu_i (Kn_i - n_i) = (K - 1) \mu_i n_i$$

In definitiva, l'integrazione di ambo i membri dell'equazione di partenza fornisce:

$$(K - 1) G_{T,P} (n_1, n_2, \dots, n_N) = (K - 1) \mu_1 n_1 + (K - 1) \mu_2 n_2 + \dots + (K - 1) \mu_N n_N$$

ovvero, semplificando tutti i termini $(K - 1)$:

$$G_{T,P} (n_1, n_2, \dots, n_N) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_N n_N = \sum_{n=1}^N \mu_n n_n$$

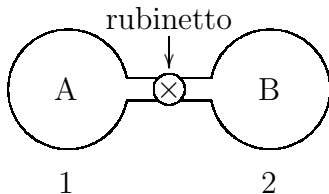
che e' proprio l'equazione presentata piu' sopra.

- La spontaneita' dei processi di mescolamento.

I risultati ottenuti sopra consentono il trattamento quantitativo dei processi in cui si ha cambiamento della composizione.

A titolo di esempio, consideriamo il caso semplice del mescolamento di due gas ideali.

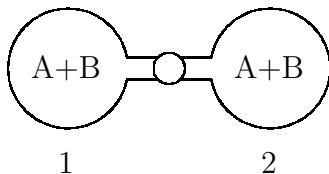
Consideriamo il seguente sistema:



Il recipiente 1 contiene n moli del gas ideale A alla temperatura T e alla pressione P , il recipiente 2 contiene n moli del gas ideale B alle stesse temperatura e pressione.

Inizialmente il rubinetto e' chiuso e l'intero sistema si trova in condizioni di equilibrio.

Aprendo il rubinetto facciamo avvenire un processo consistente nel mescolamento dei gas A e B :



- Dovrebbe essere chiaro a tutti che:

⇒ il processo e' spontaneo

- ⇒ il processo avviene a T e P costanti
- ⇒ lo stato finale (di equilibrio) che il sistema raggiunge consiste nella redistribuzione perfettamente omogenea di entrambi i gas in entrambi i recipienti

- Per semplificare supponiamo che la velocità di diffusione dei due gas sia la stessa: ciò implica che la quantità di A che diffonde dal recipiente 1 al recipiente 2 è ad ogni istante uguale alla quantità di B che diffonde dal recipiente 2 al recipiente 1.

Sotto questa ipotesi, il progresso del mescolamento può essere completamente descritto da un'unica variabile: la frazione molare x di gas A che è diffusa dal recipiente 1 al recipiente 2 (per quanto detto sopra x è anche uguale alla frazione molare di gas B che è diffusa dal recipiente 2 al recipiente 1).

- Consideriamo ora il sistema in un generico punto della traiettoria che descrive il processo nello spazio delle fasi, cioè supponiamo che una frazione molare x di gas A sia diffusa dal recipiente 1 al recipiente 2 (e quindi che una frazione molare x di gas B sia diffusa dal recipiente 2 al recipiente 1) e ricaviamo l'espressione per la funzione di Gibbs dell'intero sistema a questo punto del processo.

Detti:

G_1	l'energia di Gibbs della miscela di A e B contenuta nel recipiente 1
G_2	l'energia di Gibbs della miscela di A e B contenuta nel recipiente 2
$n_{A,1}$	il numero di moli del gas A presenti nel recipiente 1
$n_{B,1}$	il numero di moli del gas B presenti nel recipiente 1
$n_{A,2}$	il numero di moli del gas A presenti nel recipiente 2
$n_{B,2}$	il numero di moli del gas B presenti nel recipiente 2

al punto del processo considerato, dovrà essere:

$$\begin{aligned}
 G(x) &= G_1 + G_2 \\
 &= n_{A,1}\mu_{A,1} + n_{B,1}\mu_{B,1} + n_{A,2}\mu_{A,2} + n_{B,2}\mu_{B,2}
 \end{aligned}$$

ovvero, in termini del numero iniziale di moli n di ciascun gas e della frazione molare diffusa x :

$$= (1 - x)n\mu_{A,1} + xn\mu_{B,1} + xn\mu_{A,2} + (1 - x)n\mu_{B,2}$$

L'espressione dei potenziali chimici e' quella valida per un gas ideale (p. 293). La pressione da usare per ciascun gas in ciascun recipiente e' la corrispondente pressione *parziale*, data dal prodotto della frazione molare e della pressione totale. Ad esempio, la pressione parziale del gas A nel recipiente 1 e' $(1 - x) P$, e cosi' via.

Quindi:

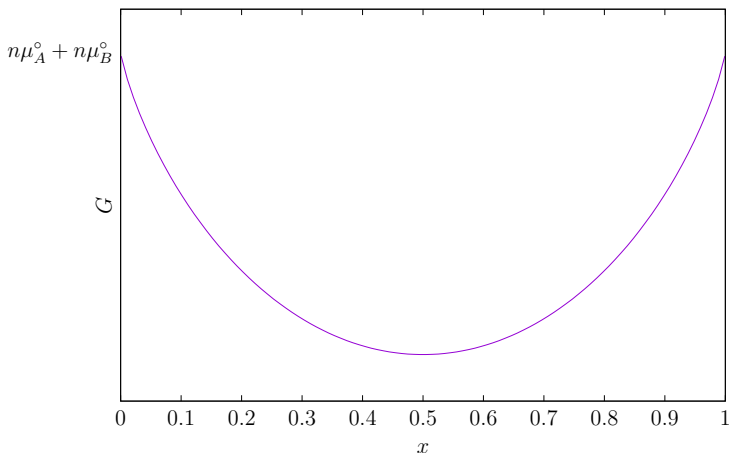
$$\begin{aligned}
 &= (1 - x) n \left(\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{(1 - x) P}{P^\ominus} \right) \right) \\
 &+ x n \left(\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{x P}{P^\ominus} \right) \right) \\
 &+ x n \left(\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{x P}{P^\ominus} \right) \right) \\
 &+ (1 - x) n \left(\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{(1 - x) P}{P^\ominus} \right) \right) \\
 &= n \mu_A^\circ + n \mu_B^\circ + 2 (1 - x) n RT \ln \left(\frac{(1 - x) P}{P^\ominus} \right) + 2 x n RT \ln \left(\frac{x P}{P^\ominus} \right) \\
 &= n \mu_A^\circ + n \mu_B^\circ + 2 n RT \left((1 - x) \ln \left(\frac{(1 - x) P}{P^\ominus} \right) + x \ln \left(\frac{x P}{P^\ominus} \right) \right)
 \end{aligned}$$

Per semplificare ulteriormente supponiamo che sia:
 $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$.

L'espressione finale diventa:

$$G(x) = n\mu_A^\circ + n\mu_B^\circ + 2nRT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x)$$

L'andamento dell'energia di Gibbs durante il processo e' mostrato in questa figura ³:



³Quando x vale 0 o 1, uno dei due termini in parentesi diventa una forma indeterminata del tipo $0 \cdot \infty$. Tuttavia, con la regola di L'Hopital e' facile verificare che:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} x \ln x = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln x}{\frac{1}{x}} = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\frac{1}{x}}{-\frac{1}{x^2}} = \lim_{x \rightarrow 0^+} (-x) = 0$$

- Il risultato ottenuto e' un caso specifico di quanto detto in generale a p. 277.
- Per $x = 0$ il processo non e' ancora iniziato e l'energia di Gibbs del sistema e' la semplice somma delle energie di Gibbs dei due gas separati (guardate la figura). In queste condizioni, l'energia di Gibbs di ciascuno dei due gas e' data dal prodotto del numero di moli n e del rispettivo potenziale chimico standard, poiche' abbiamo fatto l'ipotesi semplificatrice $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Per $0 < x < 0.5$ l'energia di Gibbs del sistema decresce monotonicamente: cio' significa che il processo di diffusione del gas A dal recipiente 1 al recipiente 2 e quello del gas B in direzione opposta e' spontaneo.
- Per $x = 0.5$ l'energia di Gibbs del sistema raggiunge un minimo: questo e' pertanto il punto finale di equilibrio. Cio' e' in perfetto accordo con quanto si poteva prevedere sulla base del senso comune: lo stato finale di equilibrio che raggiunge il sistema deve consistere nella distribuzione perfettamente omogenea dei due gas nei due recipienti, e cio' si realizza quando *meta'* della quantita' di ciascun gas diffonde nel recipiente dal quale era inizialmente escluso.
- Per $x > 0.5$ l'energia di Gibbs del sistema *cresce*. Cio' significa che il raggiungimento di stati corrispon-

denti a $x > 0.5$ non e' un processo spontaneo. Ma questo e' perfettamente ragionevole: $x > 0.5$ vorrebbe dire che il gas A si accumula nel recipiente 2 (e il gas B si accumula nel recipiente 1): tutti sappiamo che cio' non puo' avvenire spontaneamente!

- Il potenziale chimico del componente di una fase liquida.

Abbiamo gia' visto che, per il componente i di una miscela gassosa ideale, il potenziale chimico e' dato da:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

Questa relazione continua a valere per una miscela non ideale, a patto di sostituire la pressione parziale con la fugacita'.

- Ora vediamo come l'espressione valida per il componente i di una fase gassosa ci consenta di ottenere l'espressione analoga per il potenziale chimico dello stesso componente in una fase liquida.

A questo scopo ci serviremo della condizione di equilibrio fra fasi diverse che abbiamo gia' visto in generale (p. 329).

Per il componente i *puro* allo stato liquido in equilibrio con il suo vapore alla temperatura T e alla pressione *totale* P deve valere:

$$\mu_{i(P,T)}^*(L) = \mu_i^*(G)$$

dove l'asterisco indica che ci riferiamo al componente i puro.

Indicata con P_i^* la pressione di equilibrio di i puro alla temperatura e pressione totale date, possiamo espandere il potenziale chimico di i nella fase gassosa:

$$\mu_{i(P,T)}^*(L) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\ominus} \quad (\text{componente } i \text{ puro})$$

- Come già' notato a suo tempo (p. 293), P_i^* non coincide necessariamente con la pressione totale P : se la fase gassosa in equilibrio con i puro contiene altri gas (immiscibili con i puro liquido), P_i^* e' la pressione *parziale* di i gassoso nella miscela.
- Ora consideriamo il componente i in una soluzione con altri componenti e sempre in equilibrio con la fase gassosa alla stessa temperatura T e pressione totale

P . Il suo potenziale chimico nella fase liquida sarà ora $\mu_{i(P,T)}$ (senza l'asterisco) e la sua pressione nella fase gassosa sarà P_i (di nuovo senza l'asterisco). La condizione di equilibrio rimane però immutata:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_i(G)$$

ovvero, espandendo il potenziale chimico di i nella fase gassosa come prima:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

(componente i in miscela)

Sottraendo membro a membro da questa uguaglianza quella scritta prima per i puro, si ottiene:

$$\begin{aligned} \mu_{i(P,T)}(L) - \mu_{i(P,T)}^*(L) &= \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus} \\ &\quad - \mu_i^\ominus - RT \ln \frac{P_i^*}{P^\ominus} \\ \mu_{i(P,T)}(L) &= \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \end{aligned}$$

(se il gas non si comporta in modo ideale, alle pressioni vanno sostituite le corrispondenti fugacità')

- Osserviamo di nuovo che la pressione totale P che si esercita sulla fase liquida e che compare nell'espressione ottenuta non ha, in generale, relazione con le pressioni P_i e P_i^* : queste ultime sono le pressioni *parziali* del componente i nella fase gassosa in equilibrio con la fase liquida (P_i^* quando la fase liquida è costituita da i puro, P_i quando la fase liquida è costituita da una soluzione di cui i è uno dei componenti).

(Questa osservazione ci tornerà utile per il trattamento della pressione osmotica)

- In effetti si può dimostrare che se su una fase condensata di cui fa parte il componente i viene esercitata una pressione totale maggiore della pressione di equilibrio di i gassoso (ad esempio a causa della presenza di altri gas), allora anche la pressione di equilibrio di i gassoso aumenta (anche se l'aumento è piuttosto piccolo). Tutto funziona come se l'aumentata pressione "strizzasse" la fase condensata aumentando la tendenza delle molecole in essa presenti a sfuggire nella fase gassosa.
- L'espressione ottenuta non è ancora soddisfacente perché il potenziale chimico del componente i nella

fase liquida e' espresso attraverso le sue pressioni in fase vapore: vorremmo che $\mu_i(L)$ fosse espresso in funzione di sole grandezze che si riferiscono alla fase liquida.

- A questo scopo bisogna correlare la pressione del componente i in fase gassosa con la sua concentrazione in soluzione. Fare cio' *in modo esatto e'* estremamente complicato e dipende dalla natura di ciascuna sostanza. Vedremo in seguito come si possa affrontare questo problema per i casi reali.
- Fortunatamente, esistono due leggi sperimentali riguardanti le soluzioni e note come **legge di Raoult** e **legge di Henry**.

Entrambe queste leggi sono delle cosiddette leggi limite, cioe' la loro validita' e' tanto maggiore quanto piu' le soluzioni sono diluite.

- La legge di Raoult riguarda il **solvente**, cioe' il componente di una miscela presente in concentrazione molto maggiore di quella di tutti gli altri.

Per il solvente A di una soluzione diluita, la legge di Raoult e':

$$P_A = P_A^* x_A$$

cioè: la pressione parziale P_A del solvente nella fase gassosa in equilibrio con la soluzione è proporzionale alla sua frazione molare x_A nella fase liquida, e la costante di proporzionalità è la pressione di vapore del solvente puro P_A^* (alla stessa temperatura).

- La legge di Henry riguarda il **soluto**, cioè un componente di una miscela presente in piccola concentrazione.

Per il soluto B di una soluzione diluita, la legge di Henry è simile a quella di Raoult:

$$P_B = K_B x_B$$

La differenza fra la legge di Raoult e quella di Henry è solo nella costante di proporzionalità. Tale costante, nella legge di Henry, ha un valore empirico, che dipende dalla natura del soluto considerato e del solvente in cui si trova disciolto.

- È abbastanza semplice interpretare le due leggi a livello molecolare.

La legge di Raoult si spiega con l'effetto dell'introduzione di un soluto sulla velocità di evaporazione del solvente.

L'equilibrio del solvente fra la fase vapore e quella liquida si ha quando la velocità con cui evapora il solvente uguaglia quella con cui esso condensa.

La velocità di condensazione deve essere proporzionale alla pressione parziale del solvente nella fase vapore:

$$\text{velocità di condensazione} = kP_A$$

La velocità di evaporazione è proporzionale alla concentrazione di molecole di solvente alla superficie, che a sua volta è proporzionale alla frazione molare del solvente:

$$\text{velocità di evaporazione} = k'x_A$$

All'equilibrio dovrà quindi essere:

$$\begin{aligned} kP_A &= k'x_A \\ P_A &= \frac{k'}{k}x_A \end{aligned}$$

Se il solvente e' puro, allora $x_A = 1$ e $P_A = P_A^*$, per cui, sostituendo sopra, si ottiene:

$$P_A^* = \frac{k'}{k}$$

ovvero:

$$P_A = P_A^* x_A$$

- La legge di Henry ha una giustificazione analoga, ma in questo caso bisogna considerare il fatto che il soluto e' molto diluito e quindi le poche molecole di soluto "vedono intorno a se' " praticamente solo molecole di solvente. Questo fa si' che la loro velocita' di evaporazione non solo e' modificata per effetto della concentrazione (come era il caso per il solvente), ma anche per il fatto che esse interagiscono esclusivamente con molecole di solvente, e le interazioni soluto-solvente sono in generale diverse da quelle soluto-soluto.
- Si potrebbe essere tentati di fare un parallelismo fra le leggi di Raoult ed Henry e la legge del gas ideale.

Anche questa e' una legge limite che vale tanto piu' esattamente quanto minore e' la pressione.

Tuttavia, mentre la legge del gas ideale e' seguita da *tutti* i gas sufficientemente diluiti, le soluzioni reali mostrano comportamenti molto diversi rispetto alle due leggi, e in particolare rispetto alla legge di Raoult.

- ⇒ In molti casi il solvente segue la legge di Raoult tanto meglio quanto piu' la soluzione e' diluita, come abbiamo detto
- ⇒ Esistono pero' dei casi in cui la legge di Raoult non viene seguita dal solvente nemmeno a diluizione molto spinta
- ⇒ Esistono anche dei casi opposti, in cui la legge di Raoult e' seguita con ottima approssimazione *sia dal solvente che dal soluto* in tutto il range di composizione. Cio' avviene con maggior frequenza quando soluto e solvente sono molecole molto simili (ad esempio, un caso di questo genere e' offerto dalle soluzioni di benzene e toluene).

- La legge di Raoult, per la sua semplicita', e' estremamente attraente. Per questo motivo, si definisce **soluzione ideale** una soluzione in cui **tutti i componenti** (*non solo il solvente*) seguono la legge di

Raoult a tutte le composizioni (*non solo a grande diluizione*).

- Nel seguito, svilupperemo il trattamento termodinamico quantitativo delle principali proprietà delle soluzioni ideali e vedremo anche come si possano trattare le deviazioni da tale semplice modello.
- Il potenziale chimico del componente i di una soluzione ideale assume una forma particolarmente semplice.

Abbiamo già visto che vale:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

Se combiniamo questa relazione con la legge di Raoult:

$$P_i = P_i^* x_i$$

Otteniamo:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln x_i$$

che esprime il potenziale chimico del componente i in funzione della sua frazione molare nella fase liquida, come auspicavamo.

- Da qui in poi, per semplicità, ci limiteremo a considerare una soluzione ideale costituita da due soli componenti, A e B .
- Il mescolamento di due liquidi che formano una soluzione ideale.

In modo identico a quanto già visto per il mescolamento di due gas ideali, possiamo verificare la spontaneità del mescolamento di due liquidi che formano una soluzione ideale.

Consideriamo il mescolamento a temperatura e pressione costanti di n_A moli di A con n_B moli di B con formazione di una soluzione ideale.

_____ **FIXME (start)** _____

basta far notare che è formalmente identico ideali e rimandare a quel punto

L'energia di Gibbs prima del mescolamento è semplicemente:

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

cioè i due liquidi sono puri e separati.

Dopo il mescolamento sarà:

$$\begin{aligned} G_f &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \end{aligned}$$

La variazione di energia di Gibbs risulta pertanto:

$$\begin{aligned} \Delta G = G_f - G_i &= n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) \\ &\quad + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \\ &\quad - (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) \\ &= \cancel{n_A \mu_A^*} + n_A RT \ln x_A \\ &\quad + \cancel{n_B \mu_B^*} + n_B RT \ln x_B - \\ &\quad \cancel{n_A \mu_A^*} - \cancel{n_B \mu_B^*} \\ &= n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \\ &\quad (\text{pongo } n = n_A + n_B) \\ &= n x_A RT \ln x_A + n x_B RT \ln x_B \\ &= n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

che e' identica a quella vista per il mescolamento di due gas ideali e quindi sempre negativa.

- Notate pero' la differenza: fra le molecole dei gas ideali non ci sono interazioni; fra le molecole dei liquidi, invece, le interazioni ci sono. Il motivo per cui otteniamo un'espressione identica a quella dei gas ideali e' che, in una soluzione ideale, le interazioni $A - B$ fra le molecole dei due componenti sono identiche a quelle $A - A$ e $B - B$ fra le molecole dei componenti separati.

In tal modo, non c'e' scambio di calore all'atto del mescolamento e la spontaneita' del processo proviene unicamente dall'effetto entropico di aumento del disordine, per descrivere il quale servono solo le concentrazioni dei due componenti.

FIXME (end)

- Nel caso delle soluzioni reali, le interazioni $A - A$ e $B - B$ possono essere anche molto diverse da quelle $A - B$ e cio' puo' portare a qualsiasi conseguenza: cioe', il mescolamento puo' comportare un assorbimento o uno sviluppo di calore, e questo puo' cambiare la variazione totale di entropia rendendo il processo piu' favorito o meno favorito, fino a renderlo addirittura *sfavorito* (molti liquidi sono infatti solo parzialmente miscibili o completamente immiscibili).

Le proprietà colligative

- Le **proprietà colligative** sono proprietà delle soluzioni che non dipendono dalla natura del soluto, ma solo dalla concentrazione totale di particelle (molecole e/o ioni) presenti nella soluzione.
- L'aggettivo "colligative" esprime proprio questa caratteristica: esso viene dal latino "colligare" che significa "mettere assieme" "ammassare"; si tratta cioè di proprietà che dipendono dal totale, dall'insieme, indipendentemente dall'identità specifica delle particelle.
- Le proprietà colligative sono:
 - abbassamento crioscopico
cioè: una soluzione congela a temperatura più bassa del solvente puro
 - innalzamento ebullioscopico
cioè: una soluzione bolle a temperatura più alta del solvente puro
 - pressione osmotica
cioè: una soluzione richiede l'applicazione di una pressione aggiuntiva per poter coesistere all'equilibrio con il solvente puro

- Il trattamento termodinamico che faremo delle proprietà colligative verrà semplificato dalle seguenti ipotesi:

⇒ supporremo che la soluzione contenga un unico soluto *non volatile*. In tal modo potremo assumere che la fase gassosa in equilibrio con la soluzione contenga solo solvente

⇒ supporremo che il soluto sia *insolubile* nel solvente solido; ciò significa che soluto e solvente non danno soluzioni solide. Questa ipotesi ci consentirà di assumere che la fase solida in equilibrio con la soluzione contenga solo solvente

⇒ supporremo che la soluzione sia diluita

⇒ supporremo che la soluzione abbia comportamento ideale (quindi: validità della legge di Raoult per soluto e solvente a qualsiasi concentrazione)

- Tutte le proprietà colligative hanno un'unica spiegazione: **l'abbassamento del potenziale chimico del solvente dovuto alla presenza di un soluto.**

Per il solvente puro il potenziale chimico è dato da:

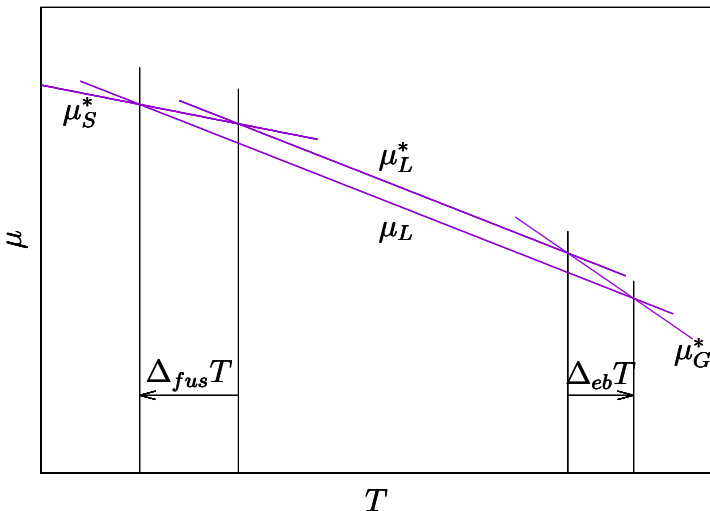
$$\mu_A = \mu_A^*$$

mentre in presenza di un soluto si ha:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

Siccome $x_A < 1$, il potenziale chimico del solvente in una soluzione e' sempre minore del suo potenziale chimico quando e' puro.

- Da un punto di vista qualitativo/intuitivo, l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico si spiegano con questa figura:



Cioè: in presenza del soluto il potenziale chimico del solvente nella fase liquida, μ_L , si abbassa rispetto a quello del solvente puro, μ_L^* , mentre il potenziale chimico del solvente nella fase gassosa, μ_G , e nella fase solida, μ_S , resta immutato (grazie alle ipotesi fatte).

Ne segue che l'intersezione fra μ_S e μ_L , cioè il punto di fusione, subisce uno shift a temperature inferiori; mentre l'intersezione fra μ_L e μ_G , cioè il punto di ebollizione, subisce uno shift a temperature maggiori.

- Il trattamento quantitativo delle proprietà colligative si basa sempre sul vincolo che, all'equilibrio, il potenziale chimico del solvente nelle due fasi implicate deve essere lo stesso.
- L'abbassamento crioscopico.

L'abbassamento crioscopico è definito così:

$$\Delta_{fus}T = T^* - T$$

cioè è la differenza (sempre positiva) fra la temperatura di fusione del solvente puro e quella della soluzione.

Vogliamo ricavare un'espressione per $\Delta_{fus}T$.

A questo scopo, consideriamo un sistema costituito dal solvente solido (che non contiene soluto per le

ipotesi fatte) in equilibrio con la soluzione alla temperatura T (che e' pertanto la temperatura di congelamento della soluzione) e a una pressione fissata P (quindi la coppia (T, P) appartiene al limite di fase solido-liquido sul diagramma di stato di questo sistema).

In base a quanto visto in generale, il potenziale chimico del solvente dovra' essere lo stesso nelle due fasi in equilibrio; cioe':

$$\mu_{A,(T,P)}^*(S) = \mu_{A,(T,P)}(L)$$

L'asterisco ricorda che il potenziale chimico nella fase solida e' quello del solvente puro (perche' abbiamo supposto che il soluto sia insolubile nel solvente solido).

Avendo assunto comportamento ideale della soluzione, il potenziale chimico del solvente in essa contenuto si puo' scrivere come:

$$\mu_{A,(T,P)}(L) = \mu_{A,(T,P)}^*(L) + RT \ln x_A$$

Quindi:

$$\mu_{A,(T,P)}^*(S) = \mu_{A,(T,P)}^*(L) + RT \ln x_A$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln x_A &= - \left(\mu_{A,(T,P)}^* (L) - \mu_{A,(T,P)}^* (S) \right) \\
 \ln x_A &= - \frac{\left(\mu_{A,(T,P)}^* (L) - \mu_{A,(T,P)}^* (S) \right)}{RT} \quad (2)
 \end{aligned}$$

Ora: la quantità $\left(\mu_{A,(T,P)}^* (L) - \mu_{A,(T,P)}^* (S) \right)$ è la differenza fra il potenziale chimico del solvente puro *liquido* a T e P e il potenziale chimico del solvente puro *solido* alle stesse temperatura e pressione; cioè, visto che il potenziale chimico del solvente puro non è altro che la sua energia di Gibbs molare, tale quantità è la variazione di energia di Gibbs molare ($\Delta_{fus} G_m^*$) per la fusione del solvente puro a T e P :

$$A_{(s)} = A_{(l)} \quad (\text{a } T \text{ e } P)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{fus} G_m^* &= G_{m,A,(T,P)}^* (L) - G_{m,A,(T,P)}^* (S) \\
 &= \mu_{A,(T,P)}^* (L) - \mu_{A,(T,P)}^* (S)
 \end{aligned}$$

Vale la pena di osservare che a T e P il processo di fusione del solvente puro non è reversibile (cioè non avviene in condizioni di equilibrio) per il fatto che T è la temperatura per cui il solvente puro solido

e la *soluzione* (non il solvente liquido puro) sono in equilibrio alla pressione P . Se solvente solido puro e solvente liquido puro fossero in equilibrio a T e P , allora si avrebbe $\Delta_{fus}G_m^* = 0$ e l'uguaglianza 2 non sarebbe valida, perché $x_A < 1$ per una soluzione.

Possiamo quindi riscrivere la 2 come:

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus}G_{m,(T,P)}^*}{RT}$$

La variazione di energia di Gibbs si può ora esprimere in funzione delle corrispondenti variazioni di entalpia ed entropia (T e P sono costanti):

$$\begin{aligned} \ln x_A &= -\frac{\Delta_{fus}H_{m,(T,P)}^* - T\Delta_{fus}S_{m,(T,P)}^*}{RT} \\ &= -\frac{\Delta_{fus}H_{m,(T,P)}^*}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S_{m,(T,P)}^*}{R} \end{aligned} \quad (3)$$

Come già accennato, la temperatura T e la pressione P non sono i valori per cui il solvente solido puro è in equilibrio con il solvente liquido *puro*. Tale equilibrio, alla pressione fissata P , si realizza ad una temperatura diversa da T , che chiamiamo T^* .

Ora: essendo per ipotesi la soluzione diluita, pur essendo T e T^* diverse, esse saranno comunque molto vicine e ciò consente di assumere che $\Delta_{fus}H_m^*$

e $\Delta_{fus}S_m^*$ siano costanti nel (piccolo) intervallo di temperatura $[T, T^*]$. Sulla base di cio', alle variazioni di entalpia ed entropia a T e P nella 3 possiamo sostituire le corrispondenti variazioni a T^* e P :

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S_{m,(T^*,P)}^*}{R} \quad (4)$$

(notate il cambio $T \rightarrow T^*$ negli indici)

Ora esprimiamo il termine contenente la variazione di entropia in funzione della corrispondente variazione di entalpia nel modo seguente.

Consideriamo il solvente solido puro in equilibrio con il solvente liquido *puro* alla pressione fissata P . Come appena detto, la temperatura per la quale si stabilisce questo equilibrio alla pressione P e' T^* .

In queste condizioni, la variazione di energia di Gibbs molare per il processo deve essere uguale a zero (processo reversibile a temperatura e pressione costanti); cioe':

$$\Delta_{fus}G_{m,(T^*,P)}^* = \Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^* - T^* \Delta_{fus}S_{m,(T^*,P)}^* = 0$$

da cui si ricava:

$$\begin{aligned}
\Delta_{fus} S_{m(T^*,P)}^* &= \frac{\Delta_{fus} H_{m(T^*,P)}^*}{T^*} \\
\frac{\Delta_{fus} S_{m(T^*,P)}^*}{R} &= \frac{\Delta_{fus} H_{m(T^*,P)}^*}{RT^*}
\end{aligned} \tag{5}$$

Sostituendo la 5 nella 4 arriviamo a:

$$\begin{aligned}
\ln x_A &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,(T^*,P)}^*}{RT} + \frac{\Delta_{fus} H_{m(T^*,P)}^*}{RT^*} \\
\ln x_A &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \\
\ln x_A &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \left(\frac{T^* - T}{TT^*} \right)
\end{aligned}$$

Essendo $T \approx T^*$, possiamo assumere: $TT^* \approx T^{*2}$; inoltre, la differenza di temperature al numeratore e' proprio l'abbassamento crioscopico che stiamo cercando:

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus} H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \left(\frac{\Delta_{fus} T}{T^{*2}} \right)$$

Ora riscriviamo in modo piu' utile il primo membro.

Cominciamo con l'osservare che, essendoci due soli componenti, sarà:

$$x_A = 1 - x_B$$

e quindi:

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \left(\frac{\Delta_{fus}T}{T^{*2}} \right)$$

Essendo per ipotesi la soluzione diluita, $x_B \rightarrow 0$ e quindi possiamo sviluppare il primo membro in serie di Taylor in un intorno di 0 e troncare al termine lineare.

La formula generale dello sviluppo in serie di Taylor in un intorno del punto x_0 è:

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + \frac{1}{1!} f'(x_0) (x - x_0) \\ &\quad + \frac{1}{2!} f''(x_0) (x - x_0)^2 + \dots \end{aligned}$$

Applicata alla funzione $\ln(1 - x_B)$ della variabile x_B in un intorno di $x_B = 0$ e troncata al termine lineare diventa:

$$\begin{aligned} \ln(1 - x_B) &= \ln(1 - 0) \\ &\quad + \frac{1}{1!} \left(\frac{1}{1-0} (-1) \right) (x_B - 0) \\ &\approx -x_B \end{aligned}$$

In definitiva:

$$\begin{aligned} -x_B &= -\frac{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \left(\frac{\Delta_{fus}T}{T^{*2}} \right) \\ \Delta_{fus}T &= \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*} x_B \end{aligned}$$

Infine, sempre per il fatto che la soluzione e' diluita, la frazione molare del soluto e' proporzionale alla sua molalita' m_B . Cio' si puo' vedere nel modo seguente:

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{n_B}{n_A + n_B} \\ &\approx \frac{n_B}{n_A} \quad (\text{perche' } n_B \ll n_A) \end{aligned}$$

Indicando con G_A^{kg} la massa del solvente in kg e con M_A la sua massa molare in g/mol :

$$\begin{aligned}
&= \frac{n_B}{\frac{G_A^{kg} 10^3}{M_A}} \\
&= \frac{M_A n_B}{10^3 G_A^{kg}} \\
&= \frac{M_A}{10^3} m_B
\end{aligned}$$

L'espressione finale e' pertanto:

$$\begin{aligned}
\Delta_{fus}T &= \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*} \frac{M_A}{10^3} m_B \\
\Delta_{fus}T &= K_c m_B
\end{aligned}$$

che e' il (ben noto?) risultato per l'abbassamento crioscopico presentato nei corsi di chimica generale, con la **costante crioscopica** data da:

$$K_c = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H_{m,(T^*,P)}^*} \frac{M_A}{10^3}$$

Notate come la relazione finale contenga solo proprieta' del solvente e la molalita' del soluto, ma sia

totalmente indipendente dalle proprietà del soluto (e quindi dalla sua identità): è proprio questo che fa dell'abbassamento crioscopico una proprietà *colligativa*.

- L'innalzamento ebullioscopico.

L'innalzamento ebullioscopico è definito così:

$$\Delta_{eb}T = T - T^*$$

cioè è la differenza (sempre positiva) fra la temperatura di ebollizione di una soluzione e quella del solvente puro.

La derivazione di un'espressione per l'innalzamento ebullioscopico è identica a quella vista per l'abbassamento crioscopico.

Si considera un sistema costituito dal solvente gassoso (che non contiene soluto per le ipotesi fatte) in equilibrio con la soluzione alla temperatura T (che è pertanto la temperatura di ebollizione della soluzione) e a una pressione fissata P .

La condizione di equilibrio fra le due fasi è in questo caso:

$$\mu_{A,(T,P)}^*(G) = \mu_{A,(T,P)}(L)$$

A questo punto si procede come visto per l'abbassamento crioscopico arrivando a:

$$\ln x_A = \frac{\mu_{A,(T,P)}^*(G) - \mu_{A,(T,P)}^*(L)}{RT}$$

ovvero:

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{eb}G_{m,(T,P)}^*}{RT}$$

dove $\Delta_{eb}G_{m,(T,P)}^*$ e' la variazione di energia di Gibbs molare per l'ebollizione del solvente puro a T e P .

Utilizzando gli stessi argomenti visti per l'abbassamento crioscopico, il secondo membro viene riscritto come:

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{eb}H_{m,(T^*,P)}^*}{R} \frac{\Delta_{eb}T}{T^{*2}}$$

dove $\Delta_{eb}H_{m,(T^*,P)}^*$ e' la variazione di entalpia molare per l'ebollizione del solvente *puro* alla temperatura di equilibrio T^* corrispondente alla pressione fissata P .

Infine, si sfrutta di nuovo lo sviluppo in serie di Taylor:

$$\ln x_A = \ln (1 - x_B) \approx -x_B$$

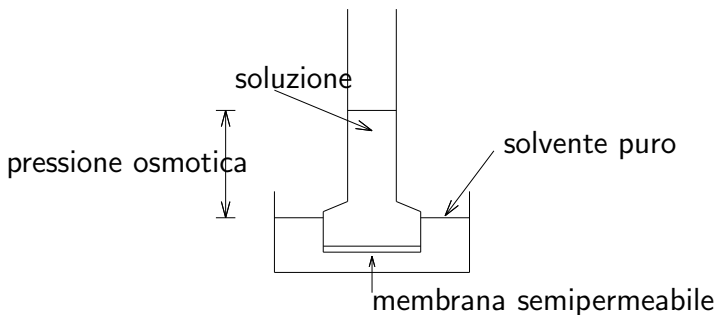
e si esprime la frazione molare del soluto in termini della corrispondente molalita'. Il risultato finale e':

$$\begin{aligned}\Delta_{eb}T &= \frac{RT^{*2}}{\Delta_{eb}H_{m,(T^*,P)}^*} \frac{M_A}{10^3} m_B \\ \Delta_{fus}T &= K_E m_B\end{aligned}$$

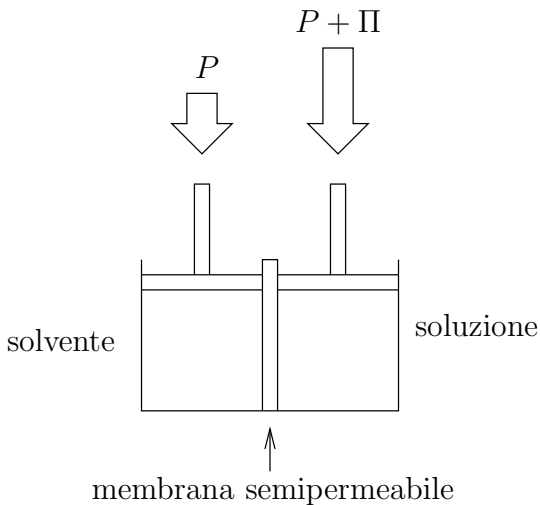
- L'osmosi.

L'osmosi e' una proprieta' delle soluzioni per cui, se una soluzione e' messa a contatto con il solvente puro attraverso una membrana semipermeabile (cioe' attraverso la quale puo' passare *solo il solvente e non il soluto*), si ha un flusso di solvente nella soluzione, il cui livello si alza rispetto a quello del solvente puro.

Il processo continua fino a che la pressione idrostatica (detta appunto **pressione osmotica**) generata dalla colonna liquida di soluzione che si innalza rispetto alla superficie del solvente puro non ne provoca l'arresto:



- Per il trattamento quantitativo della pressione osmotica, conviene basarsi su un setup sperimentale come quello mostrato in questa figura:



Nel setup corrispondente alla figura precedente, la concentrazione della soluzione cambia durante l'esperimento e questo complica le cose.

In questo setup, invece, la pressione osmotica è Π , cioè l'eccesso di pressione che si deve applicare sulla soluzione per mantenerla in equilibrio con il solvente puro *senza* che ci sia diluizione.

- Vogliamo trovare un'espressione per Π .

Consideriamo il sistema mostrato nella figura in condizioni di equilibrio a una temperatura costante T .

Analogamente agli altri casi, il punto di partenza e' la condizione di uguaglianza del potenziale chimico del solvente nei due comparti.

Nel comparto di sinistra, soggetto alla pressione P , il potenziale chimico del solvente (puro) e' semplicemente:

$$\mu_{A,sin} = \mu_A^*(P, T)$$

Nel comparto di destra, soggetto alla pressione $P + \Pi$, il potenziale chimico del solvente risente di due effetti:

- \Rightarrow la presenza del soluto
- \Rightarrow la maggiore pressione

Cioe':

$$\mu_A(P + \Pi, T) = \mu_A^*(P + \Pi, T) + RT \ln x_A$$

(Notate che l'effetto della maggiore pressione e' contenuto tutto nel termine $\mu_A^*(P + \Pi, T)$, come abbiamo visto in generale quando abbiamo ricavato il

potenziale chimico del componente i di una miscela liquida (p. 359):

$$\mu_{i(\square, T)}(L) = \mu_{i(\square, T)}^*(L) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

)

La condizione e' quindi:

$$\begin{aligned}\mu_{A, sin} &= \mu_{A, dx} \\ \mu_A^*(P, T) &= \mu_A^*(P + \Pi, T) + RT \ln x_A \\ RT \ln x_A &= \mu_A^*(P, T) - \mu_A^*(P + \Pi, T) \quad (6)\end{aligned}$$

Ora dobbiamo ricavare un' espressione per il secondo membro: $\mu_A^*(P, T) - \mu_A^*(P + \Pi, T)$.

I due potenziali chimici al secondo membro sono quelli del solvente puro, cioe' la sua energia di Gibbs molare. Abbiamo visto in generale la dipendenza dell'energia di Gibbs molare dalla pressione (p. 291):

$$\left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial P}\right)_T = V_m$$

Il primo membro non e' altro che $d\mu_A^*/dP$ visto che la temperatura e' costante (e quindi $dT = 0$):

$$\begin{aligned}
 d\mu_A^* &= \left(\frac{\partial\mu_A^*}{\partial P}\right)_T dP + \overbrace{\left(\frac{\partial\mu_A^*}{\partial T}\right)_P dT}^{=0} \\
 &= \left(\frac{\partial\mu_A^*}{\partial P}\right)_T dP \\
 &\Rightarrow \left(\frac{\partial\mu_A^*}{\partial P}\right)_T = \frac{d\mu_A^*}{dP}
 \end{aligned}$$

e quindi:

$$d\mu_A^* = V_m dP$$

Questa relazione dice come varia il potenziale chimico del solvente puro con la pressione alla temperatura costante T (V_m e' il volume molare del solvente puro).

Possiamo ora integrare ambo i membri: integriamo il secondo membro fra P e $P + \Pi$; i corrispondenti estremi di integrazione al primo membro saranno pertanto $\mu_A^*(P, T)$ e $\mu_A^*(P + \Pi, T)$; siccome stiamo considerando una variazione di pressione (isoterma)

in un sistema costituito da una fase condensata (liquida), possiamo assumere che il volume molare del solvente puro non cambi apprezzabilmente nell'intervallo di pressione considerato (che sarà piccolo perché la soluzione è diluita). Quindi:

$$\int_{\mu_A^*(P,T)}^{\mu_A^*(P+\Pi,T)} d\mu_A^* = \int_P^{P+\Pi} V_m dP$$
$$\mu_A^*(P+\Pi, T) - \mu_A^*(P, T) = V_m (P+\Pi - P)$$
$$\mu_A^*(P, T) - \mu_A^*(P+\Pi, T) = -V_m \Pi$$

Sostituendo nella 6:

$$RT \ln x_A = -V_m \Pi$$

Come nei casi precedenti, siccome la soluzione è diluita, si può assumere:

$$\ln x_A = \ln (1 - x_B) \approx -x_B$$

e quindi:

$$\begin{aligned}
 -V_m \Pi &= -RT x_B \\
 \Pi &= RT \frac{1}{V_m} x_B
 \end{aligned}$$

Sempre per il fatto che la soluzione e' diluita:

$$\begin{aligned}
 x_B &= \frac{n_B}{n_A + n_B} \\
 x_B &\approx \frac{n_B}{n_A}
 \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned}
 \Pi &= RT \frac{1}{V_m} \frac{n_B}{n_A} \\
 \Pi &= RT \frac{1}{V_m n_A} n_B
 \end{aligned}$$

Ma, essendo la soluzione diluita, il suo volume totale V si puo' esprimere con $V = V_m n_A$ (cioe': possiamo assumere che il volume della soluzione sia uguale al volume delle n_A moli di solo solvente, trascurando quindi il contributo delle n_B moli di soluto); cosi':

$$\begin{aligned}\Pi &= RT \frac{1}{V_m n_A} n_B \\ \Pi &= RT \frac{n_B}{V} \\ \Pi &= CRT\end{aligned}$$

dove C e' la concentrazione molare del soluto.

Come per l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico, notate anche in questo caso come l'espressione ottenuta contenga solo la concentrazione del soluto, ma sia totalmente indipendente dalla sua identita'.

Il potenziale chimico del soluto

- Tutto cio' che abbiamo visto finora e' stato ricavato sotto l'ipotesi che la soluzione si comporti in modo ideale, cioe' che tutti i componenti seguano la legge di Raoult a tutte le composizioni.
- Tuttavia, nella maggior parte dei casi, il soluto di una soluzione tende a seguire la legge di Henry (non quella di Raoult) e cio' e' tanto piu' vero quanto piu' la soluzione e' diluita.

- L'espressione del potenziale chimico che abbiamo introdotto:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln x_i$$

e' basata sulla legge di Raoult e quindi sembrerebbe quanto meno inopportuno pretendere di utilizzarla anche per un componente che segue invece la legge di Henry.

- E' invece semplice vedere che una forma analitica identica del potenziale chimico si puo' ricavare anche assumendo che il componente i di una soluzione segua la legge di Henry.

Il punto di partenza e' sempre lo stesso:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus} \quad (i \text{ in miscela})$$

$$\mu_{i(P,T)}^*(L) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\ominus} \quad (i \text{ puro})$$

$$\mu_{i(P,T)}(L) - \mu_{i(P,T)}^*(L) = RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

- Se il componente i segue la legge di Raoult, allora, come già visto, all'argomento del logaritmo si può sostituire la frazione molare x_i .
- Se il componente i segue invece la legge di Henry, allora si può scrivere:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{K_i x_i}{P_i^*}$$

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{K_i}{P_i^*} + RT \ln x_i$$

Il termine: $\mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{K_i}{P_i^*}$ dipende dalla natura del soluto e del solvente (tramite K_i), ma **non** dalla composizione.

Allora si può definire un potenziale chimico standard per un soluto che segue la legge di Henry nel modo seguente:

$$\mu_{i(P,T)}^\ominus(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{K_i}{P_i^*}$$

Col che, l'espressione del potenziale chimico diventa formalmente identica a quella ottenuta per un componente che segue la legge di Raoult:

$$\mu_{i(P,T)}(L) = \mu_{i(P,T)}^{\ominus}(L) + RT \ln x_i$$

La cosa utile e' che sia per il solvente (che segue la legge di Raoult) che per il soluto (che segue la legge di Henry), la dipendenza del potenziale chimico dalla composizione e' identicamente la stessa.

- Notate, tuttavia, che le due espressioni (quella basata sulla legge di Raoult e quella ricavata dall'applicazione della legge di Henry), pur essendo formalmente identiche, differiscono nello stato di riferimento:

$$\begin{array}{ll} \mu_{i(P,T)}^*(L) & \text{legge di Raoult} \\ \mu_{i(P,T)}^{\ominus}(L) = \mu_{i(P,T)}^*(L) + RT \ln \frac{K_i}{P_i^*} & \text{legge di Henry} \end{array}$$

L'attivit 

- In modo perfettamente analogo a quanto visto per le deviazioni dal comportamento ideale dei gas reali, anche per le soluzioni reali si mantiene inalterata la

forma analitica della funzione che fornisce il potenziale chimico e si rende conto delle deviazioni introducendo una funzione empirica della frazione molare, detta **attività**' (simbolo a), che, inserita nell'espressione semplice del potenziale chimico, fornisca il valore corretto.

- Nel caso delle soluzioni, l'unica complicazione sta' nel fatto che i comportamenti limite del solvente e del soluto sono differenti:

⇒ il solvente tende a comportarsi secondo la legge di Raoult a diluizione infinita

⇒ il soluto, nelle stesse condizioni (di diluizione infinita) tende normalmente a comportarsi secondo la legge di Henry

- Conseguentemente, l'attività' viene definita in modo diverso per solvente e soluto.
- L'attività' del solvente.

L'attività' del solvente e' definita nel modo seguente:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$
$$\lim_{x_A \rightarrow 1} a_A = x_A$$

cioe': l'attivit  del solvente tende a coincidere con la sua frazione molare quando la soluzione tende a contenere il solo solvente.

- Normalmente, analogamente a quanto visto per la fugacit , l'attivit  viene definita tramite un coefficiente di attivit  γ :

$$a_A = \gamma_A x_A$$
$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1$$

Quindi, il potenziale chimico del solvente puo' essere scritto nel modo seguente:

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^* + RT \ln a_A \\ &= \mu_A^* + RT \ln x_A \gamma_A \\ &= \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A\end{aligned}$$

- L'attivit  di un soluto che segue la legge di Henry. Anche in questo caso, per mantenere la forma analitica semplice trovata, si definisce l'attivit  per il soluto nel modo seguente:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} a_B = x_B$$

Notate che, in questo caso, attivita' e frazione molare tendono a coincidere quando la concentrazione del soluto tende *a zero* (diversamente da quanto definito per il solvente).

- Infine, anche per il soluto si usa piuttosto il coefficiente di attivita' definito da:

$$a_B = \gamma_B x_B$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$$

col che:

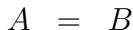
$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln \gamma_B x_B \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \end{aligned}$$

Atkins, capitolo 9

Il trattamento termodinamico dell'equilibrio chimico

- In questo capitolo applicheremo il formalismo della termodinamica classica ai sistemi chimici piu' complessi, cioe' quelli in cui avvengono delle reazioni chimiche.
- A temperatura e pressione costanti, la direzione spontanea di un processo termodinamico e' quella in cui l'energia di Gibbs diminuisce.
- Se il processo consiste in una reazione chimica, l'energia di Gibbs cambia perche' cambia la composizione: la composizione di equilibrio finale sara' quella che minimizza l'energia di Gibbs.
- Un caso semplicissimo.

Iniziamo considerando il caso piu' semplice possibile di reazione chimica:



Notate che molte reazioni “reali” sono di questo tipo: ad esempio rientrano in questa categoria moltissime reazioni di isomerizzazione utilizzate nell’industria.

Per semplificare al massimo supponiamo che A e B siano due gas ideali (questo ci tornera’ utile fra un momento nello scrivere i loro potenziali chimici).

- Il grado di avanzamento della reazione.

Chiamiamo **evento reattivo** un singolo evento in cui avviene cio’ che e’ rappresentato dall’equazione chimica su scritta: cioe’ la conversione di 1 molecola di A in 1 molecola di B .

Chiamiamo **grado di avanzamento** della reazione (e lo indichiamo con il simbolo ξ) il numero di moli di eventi reattivi che e’ avvenuto a partire dall’inizio della reazione.

ξ e’ quindi una variabile che rappresenta il decorso della reazione: vale 0 all’inizio e aumenta proporzionalmente al procedere della reazione.

Vogliamo trovare una relazione fra ξ e il numero di moli di A e B presenti nel sistema nel corso della reazione.

Siccome per ogni evento reattivo si consuma una molecola di A , e’ evidente che, quando si sono verificate ξ moli di eventi reattivi, si saranno consumate ξ moli di A . Allora, indicato con n_A° il numero di moli

iniziale di A (cioe' il numero di moli di A quando $\xi = 0$), il numero n_A di moli di A *ancora presenti* dopo che si sono verificate ξ moli di eventi reattivi deve essere:

$$\begin{aligned} [\text{moli di } A \text{ presenti}] &= [\text{moli di } A \text{ iniziali}] - \\ &\quad [\text{moli di } A \text{ consumate}] \\ n_A &= n_A^\circ - \xi \end{aligned}$$

Il ragionamento si puo' ripetere per B , con l'unica differenza che per ogni evento reattivo una molecola di B viene *prodotta* (e non consumata). Quindi, detto n_B° il numero di moli *iniziale* di B (cioe' il numero di moli di B quando $\xi = 0$), il numero n_B di moli di B presenti dopo che si sono verificate ξ moli di eventi reattivi deve essere:

$$\begin{aligned} [\text{moli di } B \text{ presenti}] &= [\text{moli di } B \text{ iniziali}] + \\ &\quad [\text{moli di } B \text{ prodotte}] \\ n_B &= n_B^\circ + \xi \end{aligned}$$

- Ora: la variazione infinitesima di energia di Gibbs dell'intero sistema a T e P costanti quando il numero

di moli di A cambia di dn_A e quello di B cambia di dn_B e' data da:

$$\begin{aligned}
 G &= G(P, T, n_A, n_B) \\
 dG &= \overbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} dP}^{=0 \text{ a } P \text{ costante}} + \overbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} dT}^{=0 \text{ a } T \text{ costante}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) dn_A \\
 dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A} dn_B \\
 dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B
 \end{aligned}$$

dove μ_A e μ_B sono i potenziali chimici di A e B .

Utilizzando le relazioni trovate sopra fra il grado di avanzamento e i numeri di moli si ha:

$$\begin{aligned}
 dn_A &= d(n_A^\circ - \xi) \\
 &= -d\xi \quad (\text{perche' } n_A^\circ \text{ e' costante}) \\
 dn_B &= d(n_B^\circ + \xi) \\
 &= d\xi \quad (\text{perche' } n_B^\circ \text{ e' costante})
 \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned}
 dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \\
 &= -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi \\
 &= (\mu_B - \mu_A) d\xi
 \end{aligned}$$

da cui si ricava:

$$\frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A$$

- Questa relazione e' estremamente importante: essa ci dice che la derivata dell'energia di Gibbs del sistema reagente rispetto al grado di avanzamento della reazione e' data dalla differenza fra il potenziale chimico (cioe' l'energia di Gibbs molare) del prodotto e quello del reagente. Questa non e' altro che la variazione di energia di Gibbs molare, che abbiamo introdotto a suo tempo (per le sole condizioni standard) e che abbiamo chiamato **energia di Gibbs di reazione**, $\Delta_R G$ (**FIXME**: CROSSREF):

$$\Delta_R G \equiv \frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A$$

FIXME (start)

mettere in un posto opportuno precedente l'espressione di $\Delta_R G$ in termini dei potenziali chimici:

$$\nu_{R_1} R_1 + \nu_{R_2} R_2 + \cdots + \nu_{R_{N_R}} R_{N_R} = \nu_{P_1} P_1 + \nu_{P_2} P_2 + \cdots + \nu_{P_{N_P}} P_{N_P}$$

$$\Delta_R G = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_{P_i} \mu_{P_i} - \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{R_i} \mu_{R_i}$$

e fare riferimento a quella pagina.

FIXME (end)

Notate che sia μ_B che μ_A cambiano man mano che la reazione procede, perché dipendono dalla composizione (oltre che da T e P) e quindi $\Delta_R G$ e' la variazione dell'energia di Gibbs per il processo di trasformazione di A in B non in condizioni standard, ma *nelle condizioni di T , P e **composizione** corrispondenti a un dato punto della reazione, cioè a un dato valore di ξ .*

- Siccome il verso spontaneo di un processo a T e P costanti e' quello in cui G diminuisce, il segno di $\Delta_R G$ ci dice se la reazione e' spontanea o meno:

- $\Delta_R G < 0$ vuol dire che l'energia di Gibbs del sistema *diminuisce* all'aumentare di ξ , ovvero che la reazione procede spontaneamente nel verso diretto
- $\Delta_R G > 0$ vuol dire che l'energia di Gibbs del sistema *aumenta* all'aumentare di ξ ; ma cio' significa che il verso diretto della reazione *non e'* spontaneo (e quindi, sara' spontanea la reazione inversa: $B = A$)
- $\Delta_R G = 0$ l'energia di Gibbs e' a un minimo ($dG/d\xi = 0$) e quindi la reazione si trova all'equilibrio

- Per procedere oltre sfruttiamo l'ipotesi fatta che A e B siano gas ideali. Allora:

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus}$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus}$$

Quindi:

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A$$

$$\begin{aligned}
&= \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus} - \mu_A^\ominus - RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} \\
&= \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P_A} \\
\Delta_R G &= \Delta_R G^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P_A} \\
RT \ln \frac{P_B}{P_A} &= \Delta_R G - \Delta_R G^\ominus \\
\ln \frac{P_B}{P_A} &= \frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT} \\
\frac{P_B}{P_A} &= \exp \left(\frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT} \right)
\end{aligned}$$

Il termine al secondo membro si chiama **quoziente di reazione** e si indica con Q :

$$\frac{P_B}{P_A} = Q$$

Notate che Q , e quindi il rapporto fra le pressioni parziali di B e A , varia man mano che la reazione procede perché $\Delta_R G = \mu_B - \mu_A$ cambia man mano che A si converte in B .

- La quantità $\Delta_R G^\ominus$ è l'energia di Gibbs di reazione standard e può essere calcolata dalle energie di

Gibbs di formazione tabulate (come abbiamo visto in generale):

$$\begin{aligned}\Delta_R G^\ominus &= \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus \\ &= \Delta_F G_B^\ominus - \Delta_F G_A^\ominus\end{aligned}$$

E' importante notare che $\Delta_R G^\ominus$ non dipende dalla pressione (perche' e' definito alla pressione standard di 1 *bar*) ne' dalla composizione (perche' e' funzione delle energie di Gibbs molari dei *componenti puri*); dipende invece dalla temperatura, perche' μ_A^\ominus e μ_B^\ominus sono definiti a una certa temperatura, come abbiamo visto in generale quando abbiamo ricavato l'espressione del potenziale chimico.

- Abbiamo visto che, quando la reazione raggiunge l'equilibrio, si ha:

$$\Delta_R G = 0$$

e quindi, in tali condizioni::

$$\left(\frac{P_B}{P_A}\right)_{equilibrio} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$$

Il secondo membro dell'equazione e' il valore del quoziente di reazione *all'equilibrio* e viene normalmente indicato con K e chiamato **costante di equilibrio**:

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right) \\ &= Q_{equilibrio} \end{aligned}$$

In definitiva, quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio, deve valere:

$$\left(\frac{P_B}{P_A}\right)_{equilibrio} = K$$

Quella ottenuta in questo caso semplicissimo e' una delle piu' importanti e famose leggi della chimica e si chiama **legge dell'azione di massa**.

- Essa stabilisce un vincolo a cui devono sottostare le concentrazioni **di equilibrio** dei reagenti e dei prodotti di una reazione chimica.
- Notate accuratamente la differenza fra il quoziente di reazione e la costante di equilibrio:

$$Q = \exp\left(\frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$$

Q dipende dalle pressioni e il suo valore cambia man mano che la reazione procede perché contiene il termine $\Delta_R G$.

K **non dipende** dalle pressioni perché contiene solo il termine $\Delta_R G^\ominus$: questo è il motivo per cui K viene chiamata **costante** di equilibrio. Notate comunque che K dipende dalla temperatura, sia attraverso il termine T esplicito al denominatore, che attraverso il termine $\Delta_R G^\ominus$, che dipende dalla temperatura.

- Per le pressioni di A e B vale:

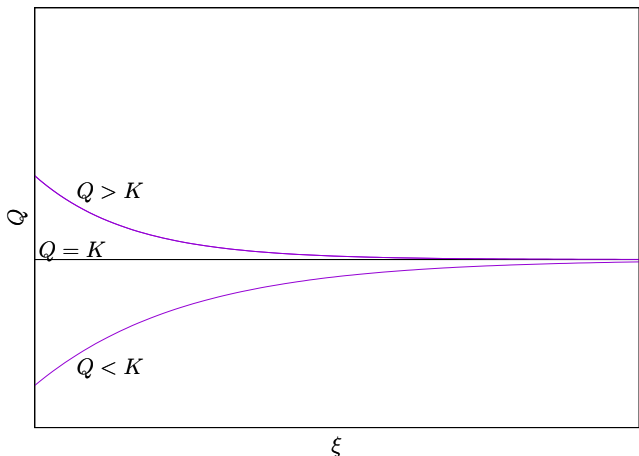
$$\left(\frac{P_B}{P_A}\right) = Q$$

$$\left(\frac{P_B}{P_A}\right)_{\text{equilibrio}} = K$$

cioè: il rapporto fra le pressioni di A e B cambia continuamente nel corso della reazione, mantenendosi uguale al quoziente di reazione e raggiunge il

valore della costante di equilibrio quando la reazione raggiunge l'equilibrio.

Se all'inizio (cioe' quando $\xi = 0$) $Q > K$, allora le pressioni cambiano in modo che Q diminuisca fino a diventare uguale a K ; se invece all'inizio $Q < K$, le pressioni muteranno in modo da far aumentare Q e portarlo al valore K :



- Il significato e l'utilita' della costante di equilibrio.

Il valore numerico di una costante di equilibrio e' di enorme utilita' pratica perche' e' una misura di quanto i prodotti siano favoriti rispetto ai reagenti in condizioni di equilibrio.

Consideriamo la reazione semplicissima vista sopra.
Abbiamo visto che, all'equilibrio, vale:

$$\frac{P_B}{P_A} = K$$

(sottintendiamo l'indicazione che le pressioni parziali sono quelle di equilibrio)

Allora:

se $K \gg 1$ significa che all'equilibrio la pressione parziale di B sarà molto maggiore di quella di A , cioè che quasi tutto A si è convertito in B .

Questa è una buona notizia se la reazione deve essere utilizzata in un processo industriale per produrre B da A .

se $K \ll 1$ significa che all'equilibrio la pressione parziale di B sarà molto minore di quella di A , cioè che pochissimo A si è convertito in B .

Questa è una *cattiva* notizia se stessi pensando di investire qualche milione di euro in un impianto industriale basato su questa reazione!!

Tenete presente che il valore di una costante di equilibrio si puo' ricavare "a tavolino" utilizzando delle tabelle di dati termodinamici.

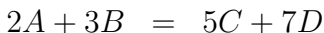
- Il caso generale.

Avendo discusso il caso semplicissimo visto prima, siamo pronti per estendere il trattamento al caso generale.

- La notazione formale per un'equazione chimica.

Per quanto segue, conviene introdurre una notazione formale per l'equazione che rappresenta una reazione.

Invece di usare l'usuale notazione, come in:



conviene scrivere l'equazione nella forma:

$$0 = 5C + 7D - 2A - 3B$$

cioe': scriviamo reagenti e prodotti da una sola parte dell'equazione e per i reagenti usiamo dei coefficienti stechiometrici negativi.

Quindi, in generale, rappresentiamo una reazione cui partecipano N specie chimiche S_1, S_2, \dots, S_N con l'equazione:

$$\nu_1 S_1 + \nu_2 S_2 + \cdots + \nu_N S_N = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i S_i = 0$$

dove i ν_i sono i cosiddetti **numeri stechiometrici**, diversi dai coefficienti stechiometrici (unicamente) perché per i reagenti sono negativi.

- Il grado di avanzamento della reazione nel caso generale.

Abbiamo introdotto il grado di avanzamento della reazione ξ per il caso semplicissimo visto in precedenza come il numero di moli di eventi reattivi avvenuto dall'inizio della reazione.

Vogliamo vedere ora che relazione esiste fra ξ e il numero di moli dei partecipanti alla reazione nel caso generale.

- Come tappa di avvicinamento, consideriamo il seguente caso particolare:



che rappresentiamo così:

$$5C + 7D - 2A - 3B = 0$$

Indichiamo con n_A° il numero di moli iniziale di A .

Ora ci chiediamo: quante moli di A sono presenti dopo che sono avvenute ξ moli di eventi reattivi?

Un evento reattivo comporta il consumo di 2 molecole di A ; *una mole* di eventi reattivi comporterà il consumo di 2 *mol* di A ; le moli di A consumate *per mole* di eventi reattivi è 2: quindi, se avvengono ξ moli di eventi reattivi, si consumeranno $2 \times \xi$ moli di A .

Possiamo quindi dire che, dopo che sono avvenute ξ moli di eventi reattivi, le moli di A presenti saranno quelle iniziali meno quelle consumate, cioè:

$$n_A = n_A^\circ - 2\xi$$

Tenendo presente la definizione dei numeri stechiometrici, questo risultato si può riscrivere come:

$$n_A = n_A^\circ + \nu_A \xi$$

dove $\nu_A = -2$ e' il numero stechiometrico di A .

Un ragionamento identico si puo' ripetere per tutti gli altri partecipanti alla reazione (attenzione: per i prodotti il numero di moli *aumenta* con ξ , perche' ogni evento reattivo *genera* prodotti, invece che consumarli). Dovrebbe essere facile verificare che si ottengono le seguenti relazioni (ripetiamo quella gia' ottenuta per A per completezza):

$$n_A = n_A^\circ + \nu_A \xi$$

$$n_B = n_B^\circ + \nu_B \xi$$

$$n_C = n_C^\circ + \nu_C \xi$$

$$n_D = n_D^\circ + \nu_D \xi$$

- Alla luce di quanto appena visto, e' semplice generalizzare.

Per la generica reazione rappresentata da:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i S_i = 0$$

il numero di moli di tutti i partecipanti e' legato al grado di avanzamento della reazione da:

$$n_i = n_i^\circ + \nu_i \xi$$

da cui segue un risultato che utilizzeremo fra un momento e che avevamo già utilizzato in precedenza nel caso della reazione semplice $A = B$:

$$\begin{aligned} dn_i &= d(n_i^\circ + \nu_i \xi) \quad (n_i^\circ \text{ e } \nu_i \text{ sono costanti}) \\ &= \nu_i d\xi \quad (i = 1, N) \end{aligned}$$

- A questo punto non resta che ripercorrere in modo generale la strada già vista nel caso semplice.

Per la generica reazione rappresentata da:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i S_i = 0$$

la variazione infinitesima di energia di Gibbs del sistema dovuta ad un avanzamento infinitesimo $d\xi$ della reazione a T e P costanti è:

$$\begin{aligned}
dG &= \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_N dn_N \\
&= \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \\
&= \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i d\xi \\
&= \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i \right) d\xi
\end{aligned}$$

(ricordate che i ν_i possono essere sia positivi che negativi)

Quindi:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = \Delta_R G$$

- Per il caso piu' generale di un sistema reale, i potenziali chimici hanno le forme seguenti a seconda dei casi:

\Rightarrow se i e' un gas reale:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{P^\ominus}$$

⇒ se i e' un componente in fase liquida con stato di riferimento basato sulla legge di Henry:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

⇒ se i e' un componente in fase liquida con stato di riferimento basato sulla legge di Raoult:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

Per alleggerire la notazione senza perdere in generalita', scriviamo il potenziale chimico genericamente cosi':

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

dove con μ_i° indichiamo il potenziale chimico del componente i nello stato di riferimento appropriato (μ_i^{\ominus} o μ_i^* , guardate sopra) e sottintendiamo che al posto di a_i va messo un termine f_i/P^{\ominus} se il componente i e' un gas.

Allora:

$$\begin{aligned}
\Delta_R G &= \frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i \\
&= \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\
&= \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ + \sum_{i=1}^N \nu_i RT \ln a_i \\
&= \Delta_R G^\ominus + RT \sum_{i=1}^N \nu_i \ln a_i \\
&= \Delta_R G^\ominus + RT \sum_{i=1}^N \ln a_i^{\nu_i} \\
&= \Delta_R G^\ominus + RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right)
\end{aligned}$$

$$RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_R G - \Delta_R G^\ominus$$

$$\ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right) = \frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT}$$

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = \exp \left(\frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT} \right)$$

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = Q$$

con il quoziente di reazione definito come:

$$Q = \exp \left(\frac{\Delta_R G - \Delta_R G^\ominus}{RT} \right)$$

NOTA: il simbolo \prod e' l'analogo della sommatoria per il prodotto, cioe':

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \equiv a_1^{\nu_1} \times a_2^{\nu_2} \times \cdots \times a_N^{\nu_N}$$

L'espressione ottenuta e' valida in qualsiasi istante della reazione. Quando viene raggiunto l'equilibrio, allora:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta_R G = 0$$

e quindi:

$$\left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right)_{equilibrio} = \exp \left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} \right) = K$$

con:

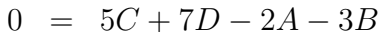
$$\begin{aligned} K &= \exp \left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} \right) \\ &= Q_{equilibrio} \end{aligned}$$

- Notate che i ν_i sono i numeri stechiometrici, negativi per i reagenti e positivi per i prodotti, per cui il prodotto:

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

non e' altro che la consueta espressione cui siete abituati dai corsi di chimica generale.

Ad esempio, per la reazione vista prima:



si avrebbe:

$$\begin{aligned}\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} &= a_C^5 a_D^7 a_A^{-2} a_B^{-3} \\ &= \frac{a_C^5 a_D^7}{a_A^2 a_B^3}\end{aligned}$$

- Se ripercorrete il cammino fatto per arrivare al risultato finale, comprendete molto facilmente il motivo per cui l'attività di solidi e liquidi puri non compare mai nella legge dell'azione di massa. Infatti un solido o un liquido puro possono essere visti come il solvente in una soluzione infinitamente diluita: ma allora l'attività coincide con la frazione molare, che a sua volta è unitaria per un solido o liquido puro:

$$a_i^{\nu_i} = x_i^{\nu_i} = 1^{\nu_i} = 1$$

- Come abbiamo già osservato, la legge dell'azione di massa è estremamente utile perché stabilisce un vincolo matematico che le concentrazioni *di equilibrio* dei partecipanti ad una reazione devono soddisfare.
- La costante di equilibrio K è data da:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$$

e quindi puo' essere calcolata a una certa temperatura da dati termodinamici sperimentali tabulati (che consentono di calcolare il termine $\Delta_R G^\ominus$)

- **La risposta dell'equilibrio chimico alle perturbazioni**

Lo stato di equilibrio di una reazione chimica puo' essere perturbato da variazioni di pressione, temperatura o composizione.

- Dopo la perturbazione, il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio ed e' molto importante essere in grado di prevedere le caratteristiche di questo nuovo stato di equilibrio rispetto a quello prima della perturbazione.
- Un modo estremamente semplice di prevedere la risposta di un equilibrio chimico alle perturbazioni venne enunciato dal chimico francese Henri Le Chatelier alla fine del 1800:

Se un sistema chimico all'equilibrio viene perturbato, esso raggiunge un nuovo stato di equilibrio attraverso un cammino che tende a minimizzare la perturbazione

- Le variazioni di concentrazione.

Consideriamo la seguente reazione all'equilibrio:



Cosa succede se, improvvisamente, aggiungiamo del componente C ?

- Applichiamo il principio di Le Chatelier: immediatamente dopo la perturbazione il sistema non è più all'equilibrio. Esso raggiungerà un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende a “vanificare” l'aggiunta della specie C , cioè a consumarla.

Il modo di cui il sistema dispone per consumare (almeno parzialmente) il componente C aggiunto è quello di far procedere la reazione da destra verso sinistra.

Lo stesso vale per un'aggiunta del componente D . Viceversa, se l'equilibrio viene perturbato dall'aggiunta di A o B , il sistema risponderà facendo decorrere la reazione da sinistra verso destra, perché in tal modo il componente aggiunto viene in parte consumato.

- Alle stesse conclusioni si arriva considerando la legge dell'azione di massa.

All'equilibrio vale la condizione ricavata sopra:

$$K = \frac{a_C^5 a_D^7}{a_A^2 a_B^3}$$

Se improvvisamente viene aggiunto del componente C , la sua attivita' subisce un brusco incremento ad un valore $a'_C > a_C$. Il sistema non e' piu' all'equilibrio e il quoziente di reazione immediatamente dopo la perturbazione e':

$$Q = \frac{a'_C{}^5 a_D^7}{a_A^2 a_B^3} > K$$

Naturalmente, l'aggiunta di C non cambia il valore di K per cui, per raggiungere un nuovo stato di equilibrio, il quoziente di reazione deve *diminuire* fino a che ridiventa uguale a K . Ma una diminuzione del quoziente di reazione puo' avvenire solo se la reazione procede parzialmente da destra verso sinistra, in accordo con quanto avevamo previsto con il principio di Le Chatelier.

Gli altri casi possibili si discutono in modo identico.

- Le variazioni della pressione totale.

Consideriamo la seguente reazione fra gas ideali, per semplicita':

$$3A + B = 2C$$

All'equilibrio deve valere:

$$K = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{P_A}{P^\ominus}\right)^3 \left(\frac{P_B}{P^\ominus}\right)}$$

Per semplificare ulteriormente possiamo esprimere tutte le pressioni in *bar*: in tal modo $P^\ominus = 1$ e possiamo evitare di scriverlo:

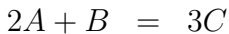
$$K = \frac{P_C^2}{P_A^3 P_B}$$

- Cosa accade se si aumenta improvvisamente la pressione totale nel recipiente? (la pressione totale può venire aumentata diminuendo il volume oppure immettendo un gas inerte nel recipiente dove sta' avvenendo la reazione)

Il principio di Le Chatelier suggerisce che il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende a minimizzare l'aumento di pressione. Il sistema può opporsi all'aumento di pressione *riducendo il numero totale di particelle*. Guardando la

stechiometria della reazione si comprende che una diminuzione del numero totale di particelle e' possibile se la reazione procede parzialmente da sinistra verso destra, perche' in tal modo per ogni evento reattivo spariscono 4 molecole (3 di A e 1 di B) e se ne riformano solo 2 (le 2 molecole di C).

- Un ragionamento analogo si applica al caso di una diminuzione della pressione totale ottenuta con un aumento del volume del recipiente: in questo caso l'equilibrio si sposterà in modo da *aumentare* il numero totale di particelle, cioè la reazione procederà parzialmente da destra verso sinistra.
- Notate che questa risposta alle variazioni di pressione e' determinata dal fatto che il numero totale di molecole al primo membro dell'equazione chimica e' *diverso* dal numero totale di molecole al secondo membro. Per una reazione descritta da:



l'equilibrio e' insensibile alle variazioni di pressione perche' il numero totale di particelle presenti nel recipiente non puo' cambiare a causa del procedere della reazione verso destra o sinistra.

- Alle stesse conclusioni ottenute con l'applicazione del principio di Le Chatelier si giunge considerando la legge dell'azione di massa.

Esprimendo le pressioni parziali in funzione della frazione molare e della pressione totale P si ha:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{(x_C P)^2}{(x_A P)^3 x_B P} \\
 &= \frac{1}{P^2} \frac{x_C^2}{x_A^3 x_B}
 \end{aligned}$$

- Ora: se P improvvisamente aumenta al valore P' , il sistema non e' piu' all'equilibrio e il quoziente di reazione immediatamente dopo la perturbazione e':

$$Q = \frac{1}{(P')^2} \frac{x_C^2}{x_A^3 x_B} < K$$

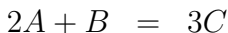
Per raggiungere nuovamente l'equilibrio, Q deve *aumentare* fino a che ridiventa uguale a K : ma cio' e' possibile solo se il termine:

$$\frac{x_C^2}{x_A^3 x_B}$$

aumenta, ovvero se la reazione procede parzialmente da sinistra verso destra.

Gli altri casi si discutono in modo identico.

- Osservate infine che, se il numero di molecole da entrambi i membri dell'equazione chimica e' lo stesso, come in:



la pressione totale non compare nella legge dell'azione di massa e quindi l'equilibrio e' insensibile alle variazioni di pressione totale:

$$\begin{aligned} K &= \frac{(x_C P)^3}{(x_A P)^2 x_B P} \\ &= \frac{\cancel{P^3}}{\cancel{P^2} \cancel{P}} \frac{x_C^3}{x_A^2 x_B} \\ &= \frac{x_C^3}{x_A^2 x_B} \end{aligned}$$

- Le variazioni di temperatura.

Mentre nei casi precedenti la perturbazione (concentrazione o pressione totale) provoca uno spostamento dell'equilibrio senza alterare la costante K ,

se viene variata la temperatura il valore della costante di equilibrio cambia perché K dipende dalla temperatura:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$$

- Sulla base del principio di Le Chatelier si può prevedere che:
 - ⇒ un aumento di temperatura sposterà l'equilibrio nel verso endotermico della reazione, perché in tal modo parte del calore fornito viene consumato
 - ⇒ una diminuzione di temperatura sposterà l'equilibrio nel verso esotermico della reazione, perché in tal modo parte del calore sottratto viene compensato
- Ciò si può vedere in modo quantitativo con la cosiddetta **equazione di van't Hoff**.

Riscriviamo l'espressione della costante di equilibrio in forma logaritmica:

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}$$

Derivando rispetto alla temperatura si ha:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{d}{dT} \frac{\Delta_R G^\ominus}{T} \right)$$

Avevamo già ricavato l'espressione per $d(G/T)/dT$ in generale, ma possiamo ripetere il procedimento:

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{R} \left(\frac{d}{dT} \frac{\Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus}{T} \right) \\ &= -\frac{1}{R} \left(\frac{d}{dT} \frac{\Delta_R H^\ominus}{T} - \frac{d \Delta_R S^\ominus}{dT} \right) \end{aligned}$$

Assumendo che $\Delta_R H^\ominus$ e $\Delta_R S^\ominus$ non varino apprezzabilmente con la temperatura:

$$\begin{aligned} &= -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \frac{d}{dT} \frac{1}{T} \\ &= -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \\ \frac{d \ln K}{dT} &= \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2} \end{aligned}$$

- Allora:

⇒ per una reazione endotermica ($\Delta_R H^\ominus > 0$) la costante di equilibrio cresce al crescere della temperatura ($d \ln K / dT > 0$) e quindi l'equilibrio si sposta verso destra se la temperatura viene aumentata

⇒ per una reazione esotermica ($\Delta_R H^\ominus < 0$) la costante di equilibrio diminuisce al crescere della temperatura ($d \ln K / dT < 0$) e quindi l'equilibrio si sposta verso sinistra se la temperatura viene aumentata

che sono le stesse conclusioni a cui eravamo giunti prima col principio di Le Chatelier.

- Spesso l'equazione di van't Hoff viene usata nella forma integrata per conoscere la costante di equilibrio a una temperatura T_2 noto il suo valore alla temperatura T_1 .

Sempre assumendo che $\Delta_R H^\ominus$ sia praticamente costante:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2}$$
$$d \ln K = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2} dT$$

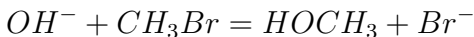
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cinetica

- La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni chimiche.
- L'idea fondamentale che sta' alla base della cinetica e' che **le reazioni chimiche avvengono in seguito ad urti fra le molecole**.
- Quando delle molecole si urtano e l'urto avviene con energia sufficientemente elevata, uno o piu' legami chimici fra gli atomi delle molecole coinvolte possono rompersi e nuovi legami possono formarsi: in pratica, in seguito all'urto, le molecole possono frammentarsi e i frammenti possono a loro volta ricombinarsi per dare molecole diverse da quelle che si erano urtate. Quando cio' avviene, diciamo che si e' avuta una reazione chimica.
- Alcune reazioni avvengono tramite un **singolo urto** fra le molecole dei reagenti. Un esempio e':



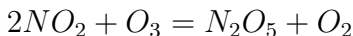
Le reazioni che avvengono attraverso un singolo urto si chiamano **processi elementari** (o **reazioni elementari**).

- I processi elementari non sono molto comuni. Invece, piu' spesso una reazione procede attraverso **una successione di urti** che, nel loro complesso, portano dai reagenti ai prodotti.

Parliamo in questo caso di **reazioni multistadio**.

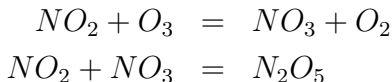
- Vediamo subito un esempio di reazione multistadio.

La reazione:



non procede attraverso un singolo urto fra 2 molecole di diossido di azoto e 1 molecola di ozono.

Invece, la trasformazione complessiva avviene in 2 stadi:



- Nel primo stadio, una molecola di NO_2 e una molecola di O_3 si urtano portando alla formazione di una molecola di ossigeno e una molecola di NO_3 . Il triossido di azoto e' una specie instabile e quindi molto reattiva: subito dopo essere stato prodotto,

esso urta una seconda molecola di NO_2 portando alla formazione del secondo prodotto della reazione, N_2O_5 .

- Ciascuno dei 2 stadi attraverso cui procede la reazione fra NO_2 e O_3 e' una reazione chimica che procede attraverso un singolo urto e quindi e' un processo elementare.

Diciamo che la reazione fra NO_2 e O_3 procede attraverso due **stadi elementari**.

- Essendo reazioni in cui la trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene attraverso un singolo urto, i processi elementari presentano alcune peculiarita'. Una fra le principali e' che la scomparsa dei reagenti e la comparsa dei prodotti sono **simultanee**.
- Detto in altri termini: per un processo elementare ogni evento reattivo complessivo e' istantaneo, nel senso che in ogni evento reattivo i reagenti si trasformano istantaneamente nei prodotti.

Notate come cio' non sia vero per una reazione multistadio, in cui gli stadi che la costituiscono devono per forza avvenire in momenti diversi: un dato stadio deve "aspettare" lo stadio che lo precede prima di poter verificarsi.

- Per restare nell'esempio della reazione fra NO_2 e O_3 , affinche' il secondo stadio possa avere luogo, bisogna

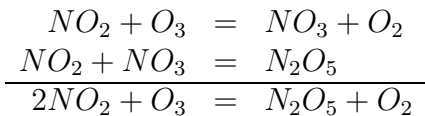
che si sia formata una molecola di NO_3 nel primo stadio. Torneremo con maggiore dettaglio su questo aspetto.

- L'insieme degli stadi attraverso cui dai reagenti si arriva ai prodotti di una reazione multistadio si chiama **meccanismo della reazione**.
- Notate che in un meccanismo di reazione possono comparire specie chimiche che non compaiono nella reazione chimica globale. Ad esempio, nel meccanismo a due stadi per l'ossidazione di NO_2 , la specie NO_3 non compare nell'equazione chimica globale perché viene formata nel primo stadio, ma consumata nel secondo.

Le specie chimiche che compaiono nel meccanismo di una reazione, ma che non compaiono nell'equazione chimica globale vengono dette **intermedi di reazione**.

- Naturalmente, la somma degli stadi elementari che costituiscono un meccanismo di reazione deve coincidere con l'equazione chimica globale.

Ad esempio, per la reazione a due stadi vista sopra, la somma membro a membro delle equazioni che descrivono i due stadi elementari è uguale all'equazione chimica che descrive la reazione globale:



- Ora ci occuperemo delle reazioni elementari. Quello che impareremo su di esse costituirà la base per lo studio successivo delle reazioni multistadio.

La definizione della velocità di un processo elementare

- La velocità di una reazione deve essere definita in modo tale che il suo valore numerico sia tanto maggiore quanto più “rapidamente” avviene la trasformazione dei reagenti nei prodotti.
- Matematicamente, il concetto di velocità coincide con quello di derivata.

Se ci pensate, la derivata di una funzione rispetto ad una variabile:

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

dice proprio quanto varia la funzione (il numeratore: $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$) *per unita' di variazione* della variabile (la divisione per Δx).

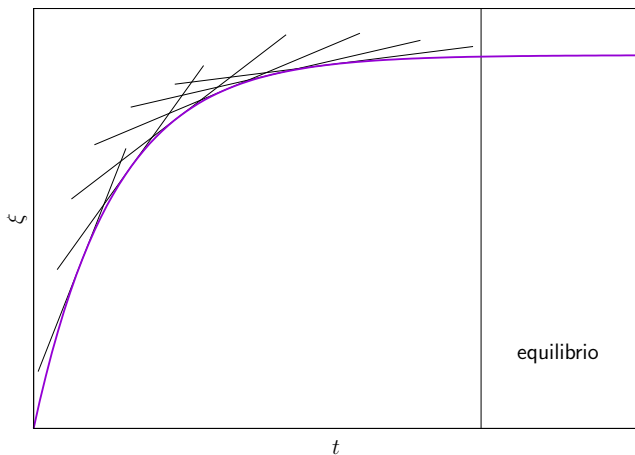
- Se la variabile indipendente e' il tempo e la funzione e' lo spazio $s(t)$ percorso da un punto lungo una linea retta otteniamo la velocita' spaziale:

$$v(t) = \frac{ds(t)}{dt}$$

cioe' spazio percorso per unita' di tempo.

- In termodinamica abbiamo introdotto il concetto di grado di avanzamento ξ di una reazione come il numero di moli di eventi reattivi verificatosi a partire dall'inizio della reazione.

Il grado di avanzamento e' zero all'inizio della reazione ($t = 0$), cresce man mano che la reazione procede ($t > 0$) e raggiunge un valore limite costante quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio ($t \rightarrow \infty$).



- ξ e' pertanto una funzione del tempo:

$$\xi = \xi(t)$$

- Allora, in modo identico a quanto visto per la velocita' spaziale, possiamo definire la velocita' di una reazione come la derivata del grado di avanzamento rispetto al tempo:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt}$$

Il significato della derivata e': "numero di moli di eventi reattivi che hanno avuto luogo per unita' di tempo".

- Notate che la velocità così definita dipende anche essa, in generale, dal tempo (esattamente come la derivata della parabola $f(x) = ax^2 + bx + c$, cioè $f'(x) = 2ax + b$, continua ad essere una funzione di x)
- In altre parole, la velocità di una reazione varia col tempo, cioè varia man mano che la reazione procede. Questo è messo in evidenza nella figura mostrata sopra, dove sono state tracciate le tangenti al grafico di $\xi(t)$ per diversi istanti di tempo: la pendenza di tali tangenti è la derivata della funzione $\xi(t)$ e si vede che la pendenza è diversa per i diversi valori di t .

Quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio, l'andamento di $\xi(t)$ è orizzontale e la retta tangente al suo grafico ha pendenza nulla; cioè in tali condizioni la velocità è (ovviamente!) nulla.

- La definizione di velocità che abbiamo dato è corretta ed elegante, ma non utilizzabile praticamente, perché il grado di avanzamento di una reazione non è direttamente misurabile.

Abbiamo però visto che è possibile mettere in relazione il grado di avanzamento di una reazione con i numeri di moli dei suoi partecipanti:

$$n_i = n_i^{\circ} + \nu_i \xi$$

dove n_i° e' il numero di moli iniziale del partecipante i e ν_i il suo numero stechiometrico (ricordate che i numeri stechiometrici sono uguali ai coefficienti stechiometrici, ma negativi per i reagenti).

- Questo ci consente di scrivere la definizione della velocita' in termini delle derivate dei numeri di moli:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\nu_i} (n_i - n_i^{\circ}) \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i(t)}{dt}$$

Questa e' una definizione "operativa", poiche' mette in relazione la velocita' di una reazione con quantita' misurabili sperimentalmente (i numeri di moli dei partecipanti alla reazione).

- Le derivate $dn_i(t)/dt$ rappresentano le velocita' con cui variano i numeri di moli dei singoli partecipanti alla reazione.

La relazione ci dice che la velocita' di un processo elementare e' proporzionale (tramite il coefficiente di proporzionalita' $1/\nu_i$) alla velocita' di variazione del numero di moli dei suoi partecipanti.

- Notate che la definizione data fornisce una velocità di reazione sempre positiva, come deve essere.

Se i è un prodotto, la sua concentrazione aumenta nel tempo e quindi la derivata è positiva

Se i è un reagente, la sua concentrazione diminuisce nel tempo e quindi la derivata è negativa; ma in questo caso anche il numero stechiometrico è negativo e quindi il prodotto rimane sempre positivo.

- Esempio. Per la reazione elementare:



la velocità si può scrivere nei 3 seguenti modi, tutti equivalenti fra loro:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_A(t)}{dt} = -\frac{dn_B(t)}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dn_C(t)}{dt}$$

- Quindi, se riesco a misurare facilmente la variazione nel tempo del numero di moli di A , posso ottenere la velocità della reazione come:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn_A(t)}{dt}$$

Se invece è più semplice misurare la variazione nel tempo del numero di moli di C , allora posso ottenere la velocità della reazione da misure sperimentali con:

$$v = \frac{1}{3} \frac{dn_C(t)}{dt}$$

e così' via.

- Molto spesso, per reazioni in soluzione, si esprime la velocità' in termini della concentrazione invece che del numero di moli dei partecipanti.

Cio' si ottiene dividendo ambo i membri dell'espressione vista sopra per il volume costante della soluzione:

$$v'(t) = \frac{v(t)}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i(t)}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i(t)}{dt}$$

- Analogamente, per reazioni in fase gassosa a T e V costanti e assumendo comportamento ideale dei gas partecipanti, si esprime la velocità' in funzione delle pressioni parziali:

$$v'(t) = v(t) \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i(t)RT}{V}\right)}{dt} =$$

- A questo punto e' importante una precisazione.

La definizione "operativa" della velocita' di reazione basata sulla variazione nel tempo dei numeri di moli di tutti i partecipanti e' di validita' generale **solo per processi elementari**.

Infatti, siccome tali processi avvengono **in seguito ad un unico urto**, la scomparsa dei reagenti e la comparsa dei prodotti in un singolo evento reattivo sono **contemporanee** e grazie a cio' le quantita' di reagenti scomparse e/o quelle di prodotti formate sono **sempre** in rapporto stechiometrico.

- Diversamente, in una reazione multistadio, la trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene attraverso una successione di piu' stadi elementari e quindi la scomparsa dei reagenti, in generale, **non e' contemporanea** alla comparsa dei prodotti. Se un certo stadio elementare che produce un intermedio di reazione e' molto piu' veloce dello stadio che lo segue nel meccanismo, l'intermedio si accumulera' nell'ambiente di reazione e non tutte le uguaglianze previste dall'equazione che abbiamo visto saranno rispettate.
- Possiamo dire che la definizione che abbiamo dato della velocita' di reazione e' applicabile anche ad una reazione multistadio solamente quando nel meccanismo della reazione multistadio **ogni stadio elementare e' molto piu' lento dello stadio che**

lo segue (in tal modo non si ha accumulo di intermedi nell'ambiente di reazione e tutti i rapporti stechiometrici sono rispettati ad ogni istante).

Classificazione dei processi elementari

- I processi elementari vengono classificati in base al numero delle molecole di reagenti che si urtano. Tale numero viene detto **molecolarita'** dello stadio elementare.
- Siccome un urto fra molecole richiede la loro presenza (opportunamente orientate) nello **stesso punto dello spazio** e nello **stesso istante di tempo**, la probabilita' che un certo tipo di processo elementare possa effettivamente verificarsi diminuisce molto rapidamente all'aumentare della sua molecolarita'.
- In pratica, sono noti solo processi elementari di molecolarita' 1 (processi *monomolecolari*), 2 (processi *bimolecolari*) o 3 (processi *trimolecolari*). I processi trimolecolari sono molto rari.
- Dato il numero limitato di possibilita', e' semplice compilare la lista di tutti e soli i possibili processi elementari di interesse pratico.

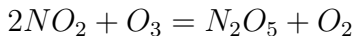
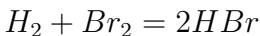
stadio elementare	molecolarita'
$A = \text{prodotti}$	1
$2A = \text{prodotti}$	2
$A + B = \text{prodotti}$	2
$3A = \text{prodotti}$	3
$2A + B = \text{prodotti}$	3
$A + B + C = \text{prodotti}$	3

- **Attenzione.**

Se in una reazione chimica il numero dei reagenti e' maggiore di 3, si puo' concludere con certezza che la reazione **non** e' una reazione elementare (cioe' deve essere una reazione multistadio).

Tuttavia, se il numero dei reagenti e' minore o uguale a 3, **non** si puo' trarre la conclusione che la reazione sia elementare.

Ad esempio, le due reazioni in fase gassosa:



non sono processi elementari (rispettivamente di molecolarita' 2 e 3), ma reazioni multistadio.

In generale, come avremo modo di sottolineare ancora, la natura elementare o multistadio di una reazione

chimica si puo' accertare **solo per via sperimentale**.

- I processi elementari monomolecolari possono a prima vista creare qualche perplessita': se un processo elementare consiste in un singolo urto, come puo' avvenire un urto se c'e' un unico reagente?

In realta', molti processi monomolecolari avvengono in seguito all'assorbimento di energia (fornita da radiazione elettromagnetica o calore) da parte del reagente, che la utilizza per trasformarsi nei prodotti.

Inoltre, vedremo come molti processi elementari monomolecolari possono essere in realta' spiegati come delle particolari reazioni multistadio.

Leggi cinetiche

- La velocita' di una reazione dipende dalle concentrazioni dei partecipanti e dalla temperatura.
- Discuteremo la dipendenza della velocita' dalla temperatura piu' avanti, ma gia' a questo punto possiamo anticipare l'idea generale. Affinche' un urto fra molecole possa produrre una reazione chimica (rottura e riformazione di legami chimici), bisogna che

l'urto avvenga con un'energia sufficientemente elevata, cioè le molecole che si urtano devono collidere "viaggiando" ad una velocità sufficientemente alta. Nella parte di termodinamica abbiamo visto che l'energia cinetica delle molecole dipende direttamente dalla temperatura: in generale, una temperatura più elevata implica una maggiore energia cinetica delle molecole e quindi una maggiore frazione di urti "efficaci" (cioè urti in grado di portare alla formazione dei prodotti); se il numero di urti efficaci che si verifica per unità di tempo è maggiore, la velocità della reazione cresce corrispondentemente.

- In generale (sia per un processo elementare che per una reazione multistadio), la relazione che lega la velocità di una reazione alle concentrazioni dei suoi partecipanti viene detta **legge cinetica** della reazione.

Come vedremo **le leggi cinetiche possono essere determinate sperimentalmente.**

- Per il momento considereremo le leggi cinetiche per processi elementari. Per questi processi, diversamente da quanto avviene per le reazioni multistadio, la legge cinetica può essere ricavata molto facilmente dall'equazione chimica che rappresenta la reazione.

Nel seguito, supporremo:

- ⇒ che la temperatura sia costante, in modo che la velocità dipenda solo dalla concentrazione dei partecipanti alla reazione
- ⇒ che la reazione inversa possa essere trascurata (vedremo più avanti come si tratta una reazione in cui sia presente un contributo non trascurabile della reazione inversa)

- Consideriamo un processo elementare monomolecolare:



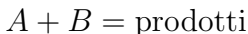
La velocità di questa reazione (ricordate che stiamo trascurando qualsiasi effetto dovuto alla reazione inversa) è uguale al numero di eventi reattivi che si verificano per unità di tempo. Siccome la trasformazione di A nei prodotti avviene in seguito ad un singolo urto, la frequenza con cui gli eventi reattivi si verificano *deve essere direttamente proporzionale* alla concentrazione delle molecole di A : se la concentrazione di A raddoppia, anche il numero di eventi reattivi che si verificano per unità di tempo raddoppierà.

Possiamo dunque concludere che la legge cinetica per un processo elementare monomolecolare in condizioni tali che la reazione inversa possa essere trascurata è:

$$v = kc_A$$

dove k , detta **costante cinetica**, e' la costante di proporzionalita'. Essendo una costante di proporzionalita', k *non* dipende dalla concentrazione (mentre invece, come vedremo, dipende dalla temperatura).

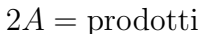
- Un ragionamento analogo si puo' applicare ad un processo elementare bimolecolare del tipo:



La frequenza con cui una molecola di A urta una molecola di B deve essere direttamente proporzionale sia alla concentrazione di A che alla concentrazione di B e quindi la legge cinetica sara':

$$v = kc_{ACB}$$

- Nel caso di un processo elementare bimolecolare del tipo:



si ragiona in modo identico al caso precedente, solo che ora A e B sono la stessa specie e quindi la legge cinetica sara':

$$v = kc_A^2$$

- Questo tipo di ragionamento vale per tutti i possibili tipi di processi elementari che abbiamo visto e il risultato finale e':

processo elementare	legge cinetica
$A = \text{prodotti}$	$v = kc_A$
$2A = \text{prodotti}$	$v = kc_A^2$
$A + B = \text{prodotti}$	$v = kc_Ac_B$
$3A = \text{prodotti}$	$v = kc_A^3$
$2A + B = \text{prodotti}$	$v = kc_A^2c_B$
$A + B + C = \text{prodotti}$	$v = kc_Ac_Bc_C$

- Si vede quindi che la legge cinetica per la reazione diretta di un processo elementare si ricava molto semplicemente dall'equazione chimica che lo descrive:

la velocita' di una reazione elementare e' proporzionale, tramite una costante cinetica, al prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico

- Notate che per tutte le leggi cinetiche elencate nella tabella mostrata sopra la velocita' diventa nulla

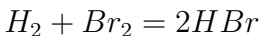
quando almeno una delle concentrazioni al secondo membro diventa nulla.

Questa e' una conseguenza dell'ipotesi assunta di poter ignorare la reazione inversa: se non c'e' reazione inversa, allora la reazione diretta e' una reazione **completa** e quindi termina solo quando il reagente limitante (cioe' quello inizialmente presente in difetto stechiometrico) e' stato completamente consumato.

- Come abbiamo detto, solo per i processi elementari e' possibile ricavare la legge cinetica dall'equazione chimica nel modo semplice che abbiamo visto.

Per le reazioni multistadio (cioe' quasi tutte) la legge cinetica si puo' ricavare solo per via sperimentale e, in generale, la forma analitica della legge cinetica puo' essere qualunque.

Ad esempio, si trova sperimentalmente che la reazione in fase gassosa:



non e' una reazione elementare bimolecolare, ma una reazione multistadio. Inoltre, essa e' governata dalla seguente legge cinetica:

$$v = \frac{k_1 P_{H_2} P_{Br_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{Br_2} + k_2 P_{HBr}}$$

che non e' del tipo semplice ora visto per i processi elementari.

- Tornando alle leggi cinetiche per processi elementari, si definisce **ordine di reazione** rispetto ad un reagente l'esponente a cui la concentrazione di quel reagente e' elevata. Si definisce inoltre **ordine di reazione globale** la somma degli ordini di reazione rispetto a tutti i reagenti.
- Dalla sua definizione, segue che l'ordine di reazione puo' non essere definibile per una legge cinetica qualsiasi: cio' avviene quando una o piu' concentrazioni non compaiono sotto forma di un unico termine elevato a potenza (ad esempio, nella legge cinetica per la reazione fra H_2 e Br_2 , non e' possibile definire l'ordine di reazione rispetto a Br_2 e HBr)

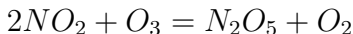
Per questo motivo, le leggi cinetiche semplici introdotte ora vengono anche dette **leggi cinetiche a ordini definiti**: per esse e' sempre possibile definire l'ordine di reazione.

Inoltre, per i processi elementari, l'ordine di reazione rispetto a un dato reagente coincide con il suo coefficiente stechiometrico e l'ordine globale coincide con la molecolarita' del processo elementare.

- Come accennato, questo non e' affatto vero, in generale, per le reazioni multistadio.

Esempio.

Per la reazione multistadio in fase gassosa:



si trova sperimentalmente che la legge cinetica e' del tipo semplice a ordini definiti:

$$v = kP_{NO_2}P_{O_3}$$

Tuttavia, mentre l'ordine di reazione rispetto a O_3 coincide con il suo coefficiente stechiometrico, cio' non e' vero per NO_2 che ha un coefficiente stechiometrico pari a 2, ma un ordine di reazione pari a 1.

La dipendenza della velocita' di una reazione elementare dalla temperatura

- Come gia' accennato (p.447), la velocita' di una reazione elementare dipende molto marcatamente dalla temperatura, crescendo al crescere di essa.
- Per una reazione elementare, la legge cinetica e' sempre del tipo semplice a ordini definiti:

$$v = k c_A^a c_B^b \dots$$

La dipendenza della velocità dalla temperatura è contenuta nella costante cinetica: cioè è la costante cinetica che cresce al crescere della temperatura.

- La razionalizzazione di tale dipendenza risale alla seconda metà del 1800 e nella sua forma finale e da noi oggi utilizzata è dovuta a Svante Arrhenius.

L'equazione di Arrhenius è:

$$k = A \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right)$$

A viene detto **fattore preesponenziale** e ΔE **energia di attivazione**. R è la costante universale dei gas.

Si ha sempre (tranne rare eccezioni): $A > 0$ e $\Delta E > 0$.

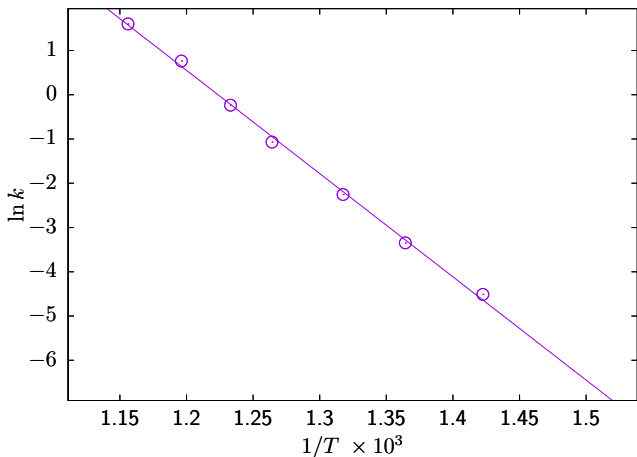
- Se la costante cinetica di una reazione varia con la temperatura seguendo l'equazione di Arrhenius, allora il fattore preesponenziale e l'energia di attivazione possono essere ricavati da misure della costante cinetica a diverse temperature (come vedremo,

e' possibile misurare sperimentalmente le costanti cinetiche).

Prendendo il logaritmo naturale di ambo i membri dell'equazione di Arrhenius, si ha:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T}$$

da cui si vede che, eseguendo una serie di misure della costante cinetica a diverse temperature e riportando in grafico $\ln k$ in funzione di $1/T$, si ottiene una retta dalla cui pendenza si ricava l'energia di attivazione ΔE e dalla cui intercetta si ricava il fattore preesponenziale A .



- L'idea alla base dell'equazione di Arrhenius puo' essere cosi' riassunta.

Si trova sperimentalmente che, per le reazioni in fase gassosa, la velocita' di reazione e' molto piu' bassa di quanto si potrebbe prevedere sulla base della frequenza con cui avvengono gli urti fra le molecole dei reagenti. In altre parole, mentre le molecole dei reagenti si urtano con una frequenza molto elevata, la velocita' della reazione e' quella che si potrebbe prevedere se solo *una piccola frazione degli urti totali* portasse alla formazione dei prodotti.

Questa osservazione suggeri' ad Arrhenius che, affinche' l'urto fra le molecole dei reagenti possa portare alla formazione dei prodotti, e' necessario che l'energia delle molecole che si urtano *sia superiore ad una soglia minima*: solo gli urti con energia uguale o superiore a tale soglia minima possono portare ai prodotti; gli urti con energia inferiore si risolvono con un nulla di fatto: le molecole che si sono urtate si riallontanano reciprocamente senza che sia avvenuto alcun cambiamento (rottura e/o riorganizzazione dei legami chimici).

- L'interpretazione fisica dei parametri di Arrhenius (A e ΔE) puo' essere ricavata nel modo seguente.

Considerate una legge cinetica a ordini definiti:

$$v = k c_A^a c_B^b \dots$$

La costante cinetica e' la velocita' della reazione quando tutte le concentrazioni sono unitarie, cioe' k e' la frequenza con cui si verificano gli eventi reattivi in tali condizioni.

- Secondo l'equazione di Arrhenius, k e' il prodotto del fattore preesponenziale A e del termine $\exp(-\Delta E / (RT))$. Essendo sempre:

$$\begin{aligned} \Delta E &> 0 \\ T &> 0 \end{aligned}$$

si ha che:

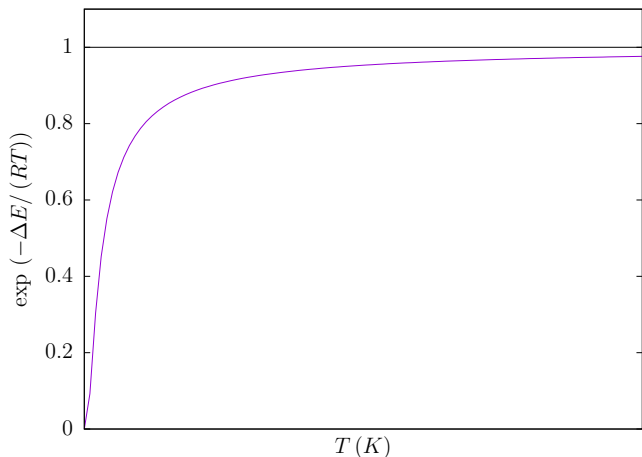
$$0 < \exp(-\Delta E / (RT)) < 1$$

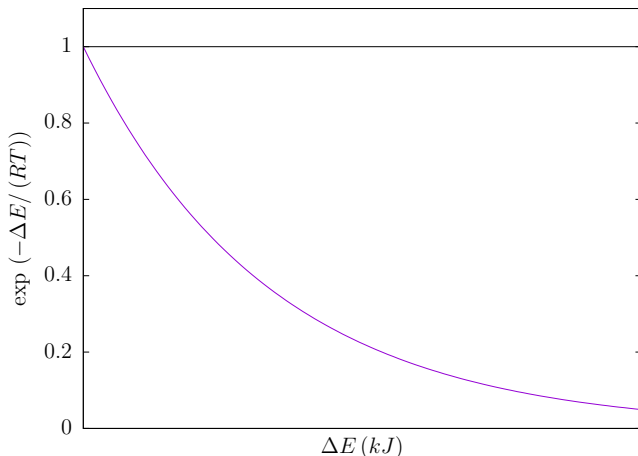
- Alla luce di cio', il termine preesponenziale A puo' essere interpretato come la frequenza *totale* degli urti fra le molecole dei reagenti. Siccome c'e' una soglia minima di energia con cui un urto deve avvenire affinche' si possa avere la trasformazione dei reagenti

nei prodotti, non tutti gli urti sono “accettabili” e quindi la frequenza totale, A , viene ridotta dal fattore esponenziale: $\exp(-\Delta E/RT)$ (ricordate che tale fattore e^x è sempre minore di 1, come detto sopra).

Quindi la costante cinetica, $k = A \exp(-\Delta E/RT)$, può essere intesa come la frequenza degli urti “efficaci”, cioè dei soli urti che avvengono con energia superiore alla soglia minima necessaria.

- L’andamento del fattore esponenziale al variare della temperatura T e dell’energia di attivazione ΔE è quello mostrato in queste due figure:





- Il termine esponenziale e' una funzione crescente della temperatura e una funzione decrescente dell'energia di attivazione.
- Come sappiamo (p. 148), la temperatura e' legata direttamente all'energia cinetica (media) delle molecole. Allora, a temperatura maggiore l'energia cinetica media delle molecole e' maggiore e quindi la frazione di urti efficaci aumenta corrispondentemente (il termine esponenziale e' piu' vicino all'unita', guardate la figura).
- Viceversa, se l'energia di attivazione ΔE e' maggiore, il fattore esponenziale e' minore (guardate la figura)

e quindi sarà minore anche la frequenza degli urti efficaci, cioè la velocità della reazione.

Il termine ΔE è quindi in diretta relazione con la soglia minima di energia che deve possedere un urto efficace: un valore maggiore di ΔE riduce il numero di urti in grado di trasformare i reagenti in prodotti. Proprio questo è il motivo per cui il termine ΔE dell'equazione di Arrhenius è stato chiamato "energia di attivazione".

La giustificazione teorica dell'equazione di Arrhenius: la teoria del complesso attivato

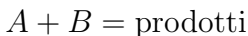
- L'equazione di Arrhenius è di origine fondamentalmente empirica. Ciò non di meno, essa prevede correttamente la dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura in un numero straordinariamente grande di casi sperimentali.

Per questo motivo, tutte le teorie cinetiche "moderne" hanno cercato di darle una giustificazione.

Noi accenneremo alla **teoria del complesso attivato**.

- Questa teoria si propone di descrivere a livello microscopico/molecolare il singolo urto che avviene fra le molecole dei reagenti in un processo elementare.

- Consideriamo un processo elementare bimolecolare del tipo:



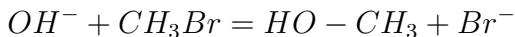
La reazione fra A e B avviene tramite un (singolo) urto, nel quale l'energia cinetica delle molecole che si urtano viene utilizzata per spezzare dei legami chimici e/o formarne di nuovi.

Durante l'urto, sia A che B subiscono delle distorsioni che “preparano” la formazione dei prodotti. Tali distorsioni vengono cumulativamente descritte da una cosiddetta **coordinata di reazione**.

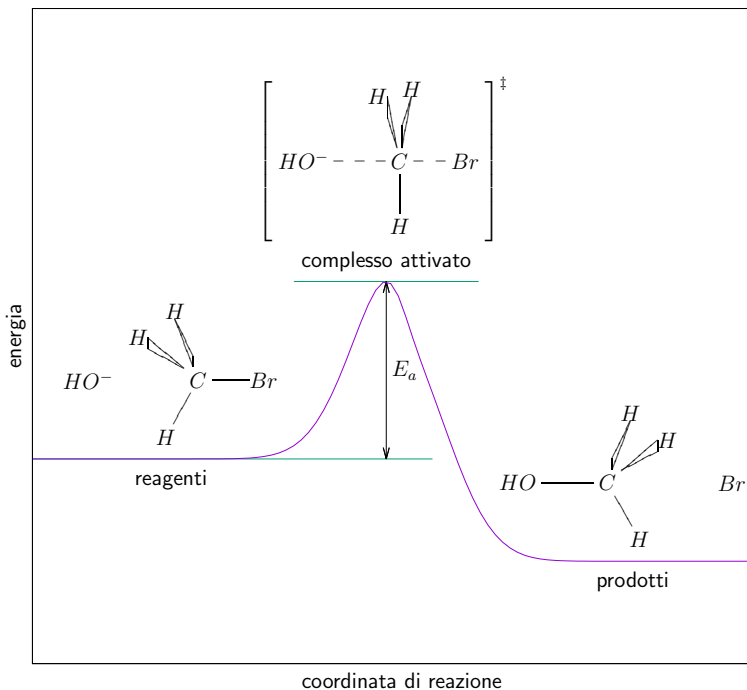
- La coordinata di reazione è definita in modo matematicamente rigoroso, ma la sua definizione va oltre i limiti di questo corso.

Pensate alla coordinata di reazione come a una variabile che descrive il decorso del singolo evento reattivo a partire dalla configurazione in cui le molecole di A e B sono separate e non interagenti fino alla configurazione finale in cui i prodotti formati sono anch'essi separati e non interagenti.

- Tanto per fissare le idee, supponiamo che A sia un'ione OH^- e B una molecola di CH_3Br e che il processo elementare bimolecolare sia la reazione:



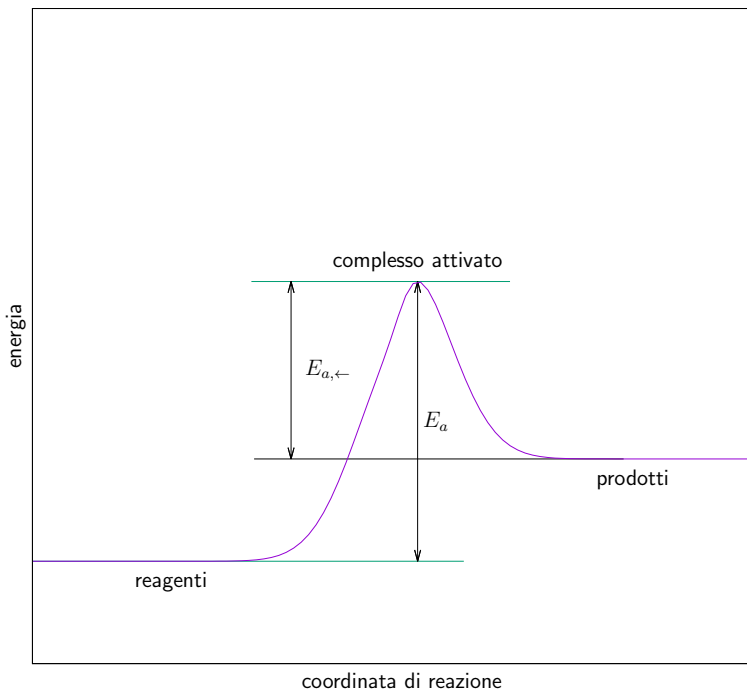
Allora, un grafico dell'energia del sistema reagente in funzione della coordinata di reazione e' come quello mostrato nella figura di seguito.



- Quando i reagenti sono ancora lontani (per valori piccoli della coordinata di reazione) l'energia del sistema reagente è costante e uguale alla somma delle energie dei singoli reagenti (in questo caso uno ione ossidrilico e una molecola di bromuro di metile).
- All'aumentare della coordinata di reazione, i reagenti si avvicinano e iniziano a interagire sempre più intensamente durante l'urto. In tali condizioni, distanze e angoli di legame subiscono forti distorsioni che fanno crescere l'energia fino ad un massimo.
- Nel caso specifico, siccome l'attacco dello ione ossidrilico deve avvenire dalla parte opposta al legame $C-Br$, i tre legami $C-H$ devono riflettersi rispetto al piano perpendicolare all'asse $HO-C-Br$ e passante per l'atomo di C (il gruppo CH_3 deve compiere una trasformazione simile a quella che compie un ombrello quando viene "rivoltato" dal vento). Nel fare ciò, gli angoli di legame \widehat{HCH} subiscono una deformazione dal valore "naturale" tetraedrico (109.5°) a un valore massimo di 120° quando il gruppo CH_3 viene a trovarsi (momentaneamente) planare (guardate la figura). Contemporaneamente alla deformazione degli angoli \widehat{HCH} , si ha anche l'allungamento del legame $C-Br$ e la formazione del legame $HO-C$.
- La configurazione del sistema reagente corrispondente al massimo del profilo energetico viene detta **com-**

plesso attivato. Nel complesso attivato la “preparazione” per la formazione dei prodotti e’ completata: un ulteriore avanzamento infinitesimo della coordinata di reazione fa “scivolare” il sistema reagente verso la configurazione finale: l’energia decresce e si stabilizza sul valore corrispondente a quello dei prodotti di reazione (in questo caso: CH_3OH e uno ione bromuro).

- Dal trattamento matematico della teoria del complesso attivato e’ possibile ricavare un’espressione per la costante cinetica del processo elementare considerato e l’espressione ottenuta ha proprio la forma dell’equazione di Arrhenius, con l’energia di attivazione ΔE uguale all’energia del complesso attivato relativa ai reagenti a riposo, E_a .
- Nella figura mostrata sopra l’energia dei prodotti e’ minore di quella dei reagenti, ma cio’ non e’ assolutamente necessario. In moltissime reazioni l’energia dei prodotti e’ maggiore di quella dei reagenti per cui il profilo energetico della reazione appare come nella figura di seguito:



- Se l'energia dei prodotti è minore di quella dei reagenti, significa semplicemente che la reazione è esotermica: l'eccesso di energia che possiedono i reagenti rispetto ai prodotti viene ceduto all'ambiente (molto spesso sotto forma di calore).
- Se invece l'energia dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti, cioè significa che il processo è endo-

termico: la trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene con assorbimento di calore.

- Come già' sottolineato nella parte di termodinamica, non esiste alcuna correlazione fra l'aspetto termodinamico e quello cinetico di una reazione chimica.

L'energia relativa dei reagenti e prodotti di una reazione riguarda la sua termodinamica e concorre (assieme al contenuto relativo di entropia) a determinare l'abbondanza relativa di reagenti e prodotti *all'equilibrio*, cioè' quando la cinetica della reazione si è' conclusa.

L'energia di attivazione (E_a nelle figure) riguarda la cinetica di una reazione e ne determina la velocità' (come abbiamo visto) indipendentemente dagli aspetti termodinamici.

- Infine, osserviamo che quanto detto si riferisce al verso diretto del processo elementare, ma dovrebbe essere chiaro che le stesse considerazioni possono essere applicate in modo equivalente al processo inverso: prodotti \rightarrow reagenti.

Ovviamente, in questo caso, l'energia di attivazione sarà' diversa da quella del processo diretto e sempre data dalla differenza fra l'energia del complesso attivato e quella dei prodotti (che sono i "reagenti" del processo inverso). L'energia di attivazione

del processo inverso e' indicata con $E_{a,\leftarrow}$ nella figura riportata sopra.

La velocita' delle reazioni multistadio

- Anche se abbiamo gia' fatto spesso riferimento alle reazioni multistadio, tutta la parte precedente riguarda fundamentalmente i processi elementari.
- Una delle maggiori fonti di complicazione delle reazioni multistadio rispetto ai processi elementari consiste nel fatto che la scomparsa dei reagenti e la comparsa dei prodotti **non** sono contemporanee.
- La conseguenza di cio' e' che, se nel meccanismo di una reazione multistadio gli stadi che provocano il consumo dei reagenti sono molto piu' veloci di quelli che producono i prodotti finali della reazione, si osserveranno i reagenti scomparire ad una velocita' *maggiore* di quella con cui si formano i prodotti (per lo meno nella fase iniziale della reazione).

Ovviamente, questo non significa che i reagenti scompaiono "nel nulla": semplicemente, essi si trasformano in intermedi di reazione, che pero', a loro volta, tendono ad accumularsi come tali nell'ambiente di reazione poiche' la loro trasformazione nei prodotti e' lenta.

Peraltro, questo scenario non rimane statico, ma cambia durante il corso della reazione: pensate ad esempio che l'accumulo degli intermedi, e quindi l'aumento della loro concentrazione nell'ambiente di reazione, determina col trascorrere del tempo un corrispondente aumento della loro velocità di conversione nei prodotti.

- Da quanto sopra segue che per una reazione multistadio la validità dell'equazione:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i(t)}{dt}$$

non è garantita, nel senso che non esiste, in generale, un rapporto stechiometrico definito fra la velocità di scomparsa dei reagenti e quella di comparsa dei prodotti.

- Per questo motivo, normalmente si definisce la velocità di una reazione multistadio come la velocità di scomparsa di uno specifico reagente, o, molto più spesso, quella di formazione di uno specifico prodotto.
- Un'altra grossa complicazione connessa alla natura multistadio di una reazione è che (diversamente da un processo elementare), **è impossibile prevedere**

la legge cinetica di una reazione multistadio dall'equazione chimica che la descrive.

L'unico modo per ricavare la legge cinetica di una reazione multistadio e' quello di determinarla sperimentalmente (e accenneremo a uno dei tanti metodi che sono stati messi a punto per questo scopo).

- Un terzo problema connesso alle reazioni multistadio e' il seguente.

Nello studio reale di una reazione chimica nulla puo' essere detto *a priori* sulla sua natura di processo elementare o di reazione multistadio. Cioe': e' impossibile sapere a priori se una data reazione e' un processo elementare oppure una reazione multistadio.

- Per questo motivo, quasi invariabilmente, uno studio cinetico inizia con la determinazione sperimentale della legge cinetica.

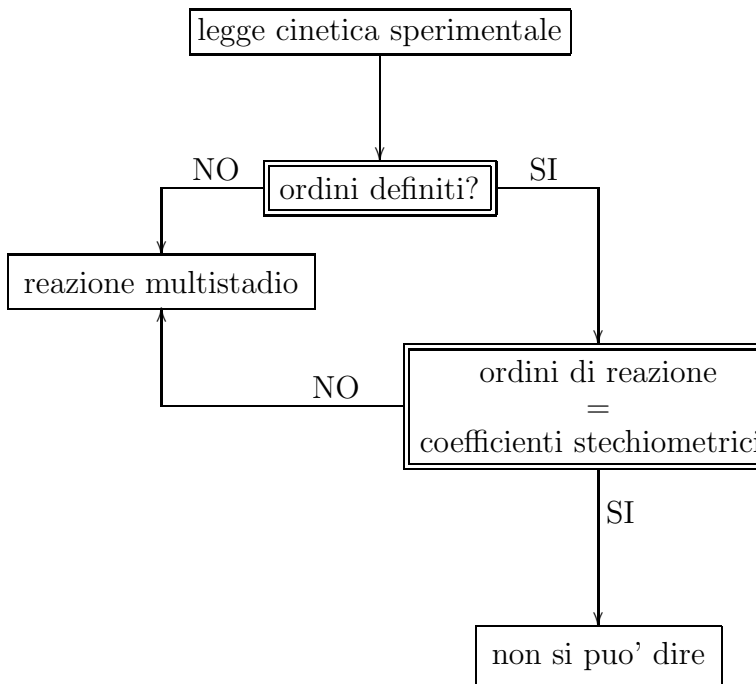
Se la legge cinetica ricavata **non** e' del tipo semplice a ordini definiti, allora si puo' dire con certezza che la reazione e' multistadio.

Se la legge cinetica sperimentale e' a ordini definiti, allora ci sono due alternative possibili.

1. se gli ordini di reazione non sono uguali ai coefficienti stechiometrici, allora si puo' dire con certezza che la reazione e' multistadio

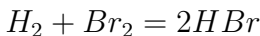
2. se pero' gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici, **non** si puo' dedurre che la reazione sia un processo elementare, perche' anche una reazione multistadio puo' originare una legge cinetica a ordini definiti in cui gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici

- La logica di questo ragionamento e' sintetizzata in questo diagramma di flusso:



- Esempio.

La reazione:



potrebbe essere sia un processo elementare bimolecolare che una reazione multistadio.

E' impossibile stabilirlo sulla base della semplice equazione chimica che la descrive.

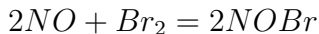
Sperimentalmente, si trova che la legge cinetica della reazione e':

$$v = \frac{k_1 P_{H_2} P_{Br_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{Br_2} + k_2 P_{HBr}}$$

Tale legge cinetica non e' del tipo semplice a ordini definiti e cio' permette di concludere che la reazione deve essere multistadio.

- Esempio.

Per la reazione in fase gassosa:



si trova sperimentalmente che la legge cinetica e':

$$v = kP_{NO}^2 P_{Br_2}$$

In questo caso, la legge cinetica e' compatibile con un processo elementare trimolecolare. Tuttavia, nulla permette di escludere che si tratti di una reazione multistadio con la stessa legge cinetica.

In effetti, lo studio cinetico completo di questa reazione indica che si tratta di una reazione multistadio che solo casualmente e' governata dalla stessa legge cinetica che avrebbe se fosse un processo elementare trimolecolare.

La determinazione sperimentale della legge cinetica

- Abbiamo detto che il primo passo nello studio cinetico di una reazione reale consiste nella determinazione della sua legge cinetica.

Vediamo ora un semplice metodo per la determinazione della legge cinetica di una reazione qualsiasi: **il metodo delle velocita' iniziali con isolamento dei reagenti.**

- Il metodo si chiama cosi' perche', come vedremo, si basa sulla misura della velocita' iniziale della reazione in una serie di esperimenti. L'isolamento dei

reagenti consiste nel fare in modo che in ciascun esperimento si abbia variazione (apprezzabile) della concentrazione di un solo reagente.

Come apparirà chiaro e come abbiamo già detto, la determinazione della legge cinetica con questo metodo (o con qualsiasi altro dei molti metodi che sono stati sviluppati) prescinde completamente dal fatto che la reazione sia un processo elementare o multi-stadio.

- Il metodo delle velocità iniziali assume che la legge cinetica sia del tipo semplice a ordini definiti e ne determina gli ordini di reazione e la costante cinetica. Se la legge cinetica della reazione non è di tipo semplice, allora si osserva che i dati sperimentali non seguono l'andamento previsto e bisogna utilizzare qualche altro metodo.
- Consideriamo la generica reazione:



Assumendo che la legge cinetica sia del tipo semplice:

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

il problema è quello di trovare gli ordini di reazione α, β, γ e la costante cinetica k .

- Per trovare l'ordine di reazione α rispetto al reagente A , si prepara una serie di miscele di reazione in cui le concentrazioni iniziali di B e C , c_B° e c_C° , siano molto maggiori di quella c_A° di A . In tal modo si può assumere che il consumo di B e C nella serie di misure sia trascurabile e quindi che le concentrazioni di B e C restino costanti e uguali a c_B° e c_C° , rispettivamente, in ogni istante.

In queste condizioni, la legge cinetica si semplifica nella forma seguente:

$$\begin{aligned}
 v &= k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \\
 &= \left(k c_B^{\circ\beta} c_C^{\circ\gamma} \right) c_A^\alpha \\
 &= k' c_A^\alpha
 \end{aligned} \tag{7}$$

dove $k' = k c_B^{\circ\beta} c_C^{\circ\gamma}$ e' una costante cinetica "osservata", che contiene la costante cinetica k e le concentrazioni (praticamente) costanti di B e C .

Si dice che in tal modo il reagente A e' stato "isolato", perche' la sua e' l'unica concentrazione variabile nella serie di esperimenti.

- Mantenendosi nelle condizioni di isolamento del reagente A , si esegue una serie di determinazioni della velocita' iniziale della reazione v° al variare della concentrazione iniziale c_A° di A .

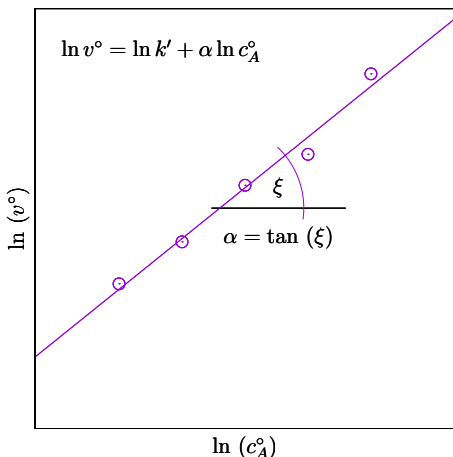
Chiaramente, la relazione fra v° e c_A° in tali condizioni sarà:

$$v^\circ = k' c_A^\circ{}^\alpha$$

Prendendo il logaritmo di ambo i membri la relazione diventa:

$$\ln v^\circ = \ln k' + \alpha \ln c_A^\circ$$

da cui si vede che, riportando in grafico $\ln v^\circ$ in funzione di $\ln c_A^\circ$, si deve ottenere una retta la cui pendenza fornisce l'ordine di reazione rispetto al reagente A , come mostrato nella figura di seguito:



- A questo punto, il procedimento puo' essere ripetuto isolando successivamente i reagenti B e C per determinarne i rispettivi ordini di reazione β e γ .
- Quando tutti gli ordini di reazione sono stati determinati, la legge cinetica contiene solo la costante cinetica come incognita:

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

Quindi, la costante cinetica puo' essere determinata da uno qualsiasi degli esperimenti gia' eseguiti:

$$k = \frac{v^\circ}{c_A^{\circ\alpha} c_B^{\circ\beta} c_C^{\circ\gamma}}$$

Normalmente, per ridurre gli errori sempre presenti nelle misure, il valore della costante cinetica si ottiene come media dei valori ricavati da tutti gli esperimenti eseguiti.

- Rimane ancora da chiarire come si misura la velocita' iniziale della reazione. Nel caso dell'isolamento del reagente A e assumendo che per la reazione in esame valga:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt}$$

la velocità iniziale della reazione può essere misurata sperimentalmente approssimando la derivata della concentrazione di A ad un rapporto incrementale finito:

$$v^{\circ} = -\frac{1}{a} \left[\frac{dc_A}{dt} \right]_{t=0} \approx -\frac{1}{a} \frac{c_A(\Delta t) - c_A^{\circ}}{\Delta t}$$

dove $c_A(\Delta t)$ è la concentrazione di A misurata dopo un **piccolo** intervallo di tempo dall'inizio della reazione (l'intervallo di tempo Δt deve essere piccolo in modo che l'approssimazione della derivata con un rapporto incrementale finito sia valida).

- Infine, se l'andamento del grafico di $\ln v^{\circ}$ in funzione delle concentrazioni iniziali dei vari reagenti isolati di volta in volta non è lineare, ciò significa che la legge cinetica della reazione non è del tipo semplice e quindi bisogna ricorrere a metodi più complessi.

L'integrazione delle leggi cinetiche

- Dal punto di vista matematico, una legge cinetica è un'equazione differenziale.

Possiamo rendercene conto considerando un esempio estremamente semplice.

Supponete che per una reazione la velocità, definita come velocità di scomparsa del reagente A , segua una legge cinetica del primo ordine in A :

$$v = kc_A$$

Essendo v definita come la velocità di scomparsa del reagente A , sarà anche:

$$v = -\frac{dc_A}{dt}$$

Combinando le due espressioni si ottiene:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

che è proprio un'equazione differenziale del tipo che abbiamo già discusso in generale (pagina 119).

La funzione incognita da trovare è $c_A = c_A(t)$, cioè la funzione che esprime la dipendenza della concentrazione di A dal tempo.

- L'integrazione delle leggi cinetiche, cioè la risoluzione delle equazioni differenziali che esse costituiscono, è utile per almeno due motivi:

1. ottenere una forma analitica della funzione che descrive la dipendenza delle concentrazioni dal tempo aiuta a comprendere piu' profondamente la cinetica della reazione
 2. siccome le concentrazioni dei reagenti e/o dei prodotti di una reazione possono essere misurate sperimentalmente in funzione del tempo, il confronto di tali dati sperimentali con la forma integrata di diverse leggi cinetiche ipotizzate puo' consentire di scartarle tutte tranne una, che viene cosi' validata.
- In generale, la soluzione **analitica** di un'equazione differenziale puo' essere molto complicata o addirittura impossibile (nel qual caso si deve fare ricorso a metodi numerici).

Anche le leggi cinetiche a ordini definiti possono diventare complicate equazioni differenziali: basta che pensiate al caso (frequente) in cui la legge cinetica contiene piu' di una concentrazione. Ogni concentrazione rappresenta una funzione incognita del tempo da trovare e quindi succede spesso di trovarsi a dover risolvere non una singola equazione differenziale, ma un *sistema* di tante equazioni differenziali quante sono le concentrazioni incognite da determinare.

- Di seguito vediamo la soluzione analitica di due casi semplicissimi di legge cinetica.

- **Legge cinetica del primo ordine (in assenza della reazione inversa)**

Consideriamo la reazione:



governata dalla legge cinetica:

$$v = kc_A$$

con la velocità v definita come la velocità di scomparsa del reagente A :

$$v = -\frac{dc_A}{dt}$$

Combinando le due espressioni sopra si ottiene:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A$$

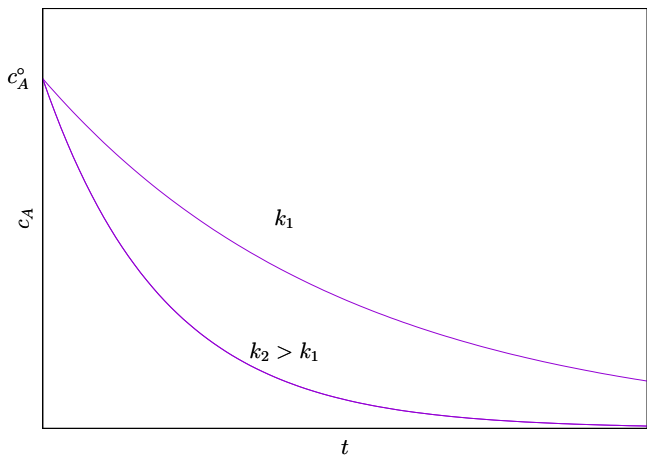
- L'ipotesi che si possa trascurare la reazione inversa ci assicura che la velocità dipende solo dalla concentrazione del reagente (ad esempio, la legge cinetica che stiamo considerando potrebbe essere stata determinata nel primo periodo della reazione, quando la concentrazione dei prodotti formati è ancora molto bassa)

- La soluzione di questa equazione differenziale l'abbiamo già vista parlando in generale delle equazioni differenziali (pagina 125).

Indicando con c_A° la concentrazione iniziale di A (cioè la sua concentrazione al tempo $t = 0$), applicando il metodo della separazione delle variabili, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{c_A} &= -kdt \\ \int_{c_A^\circ}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} &= \int_0^t -kdt \\ \ln c_A - \ln c_A^\circ &= -kt \\ \ln c_A &= \ln c_A^\circ - kt \\ c_A &= \exp(\ln c_A^\circ - kt) \\ c_A &= \exp(\ln c_A^\circ) \exp(-kt) \\ c_A &= c_A^\circ \exp(-kt) \end{aligned}$$

- Vediamo quindi che la concentrazione del reagente decade esponenzialmente nel tempo. Il decadimento è tanto più rapido quanto maggiore è la costante di velocità. L'andamento della funzione $c_A = c_A^\circ \exp(-kt)$ è mostrato nella figura di seguito:



- Riscrivendo la funzione $c_A(t)$ in forma logaritmica:

$$\ln \frac{c_A}{c_A^o} = -kt$$

si vede che per una legge cinetica di questo tipo, riportando in grafico il logaritmo di c_A/c_A^o in funzione del tempo si deve ottenere una retta passante per l'origine, dalla cui pendenza si può ricavare la costante cinetica.

Questo fatto può essere sfruttato per analizzare dati sperimentali di concentrazione in funzione del tempo e individuare il tipo di legge cinetica e, in caso di conferma, determinare il valore della costante cinetica.

- **Il tempo di dimezzamento**

Nel contesto della cinetica, si definisce **tempo di dimezzamento** il tempo necessario affinché la concentrazione di un partecipante alla reazione, misurata ad un certo istante, si riduca alla metà del suo valore.

- Per una cinetica del primo ordine come quella che stiamo analizzando, l'espressione generale del tempo di dimezzamento per il reagente A si ricava facilmente dalla funzione $c_A(t)$ che abbiamo ottenuto integrando la legge cinetica.

Infatti, detto $t_{1/2}$ il tempo di dimezzamento cercato, dovrà essere, per qualsiasi tempo t :

$$c_A(t + t_{1/2}) = \frac{c_A(t)}{2}$$

Sostituendo in entrambi i membri l'espressione della funzione $c_A(t)$ si ha:

$$c_A^{\circ} \exp(-k(t + t_{1/2})) = \frac{c_A^{\circ} \exp(-kt)}{2}$$

$$\exp(-k(t + t_{1/2})) = \frac{\exp(-kt)}{2}$$

$$\exp(-kt) \exp(-kt_{1/2}) = \frac{\exp(-kt)}{2}$$

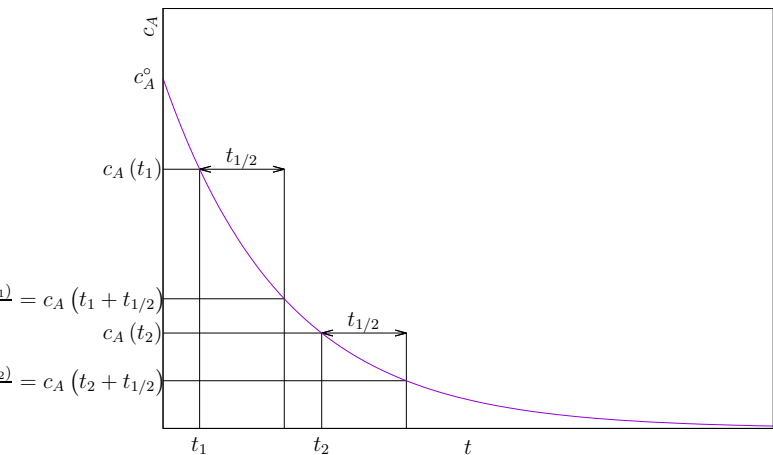
$$\exp(-kt_{1/2}) = \frac{1}{2}$$

$$-kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- Si vede che per una cinetica del primo ordine (senza contributo della reazione inversa) il tempo di dimezzamento e' **indipendente** dalla concentrazione del reagente. In altre parole, la concentrazione di A misurata **in qualsiasi istante della reazione** impiega sempre lo stesso intervallo di tempo per ridursi alla meta' del suo valore.

Questo fatto e' illustrato graficamente nella figura si seguito.



- Naturalmente, il tempo di dimezzamento dipende dalla costante cinetica: in particolare, esso diminuisce all'aumentare di k (guardate l'espressione ottenuta). Cio' e' del tutto ragionevole: se la costante cinetica e' maggiore, la velocita' della reazione e' maggiore e quindi il tempo impiegato dalla concentrazione ad un certo istante per dimezzarsi e' corrispondentemente minore.
- **Legge cinetica del secondo ordine rispetto ad un unico reagente (in assenza della reazione inversa)**

Supponete che per una reazione del tipo:



la velocità, definita come velocità di scomparsa del reagente A , segua una legge cinetica del secondo ordine in A :

$$v = kc_A^2$$

Essendo v definita come la velocità di scomparsa del reagente A , sarà anche:

$$v = -\frac{dc_A}{dt}$$

Combinando le due espressioni si ottiene l'equazione differenziale per questo caso:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^2$$

- Anche questa equazione differenziale l'abbiamo già trattata (pagina 126).

Indicando con c_A^0 la concentrazione iniziale di A (cioè la sua concentrazione al tempo $t = 0$), applicando il metodo della separazione delle variabili, si ha:

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -kdt$$

$$\int_{c_A^\circ}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t -k dt$$

$$-\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_A^\circ} = -kt$$

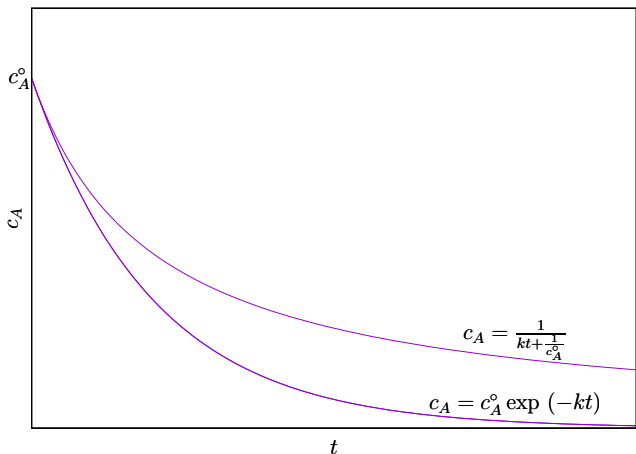
$$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{c_A^\circ}$$

- Questo risultato intermedio mostra che per validare una legge cinetica del secondo ordine si puo' diagrammare $1/c_A$ in funzione del tempo e verificare che si ottiene un andamento rettilineo. Se cio' accade, dalla pendenza della retta ottenuta e' anche possibile ricavare la costante cinetica.
- L'espressione analitica finale della funzione $c_A(t)$ per questo caso si ottiene prendendo l'inverso di ambo i membri nell'ultima uguaglianza scritta sopra:

$$c_A = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_A^\circ}}$$

Anche questa funzione (come e' ovvio che sia!) ha un andamento decrescente; tuttavia la rapidita' con cui diminuisce e' inferiore a quella della funzione trovata nel caso di una cinetica del primo ordine (a parita'

di costante cinetica e concentrazione iniziale del reagente A). Il confronto fra le due funzioni e' mostrato nella figura di seguito:



- Tempo di dimezzamento.

Come fatto per la cinetica del primo ordine, anche in questo caso possiamo ricavare il tempo di dimezzamento.

Il procedimento e' lo stesso. Per definizione deve essere:

$$c_A(t + t_{1/2}) = \frac{c_A(t)}{2}$$

Sostituendo in entrambi i membri l'espressione della funzione $c_A(t)$ si ha:

$$\begin{aligned}\frac{1}{k(t + t_{1/2}) + \frac{1}{c_A^\circ}} &= \frac{1}{2} \frac{1}{kt + \frac{1}{c_A^\circ}} \\ k(t + t_{1/2}) + \frac{1}{c_A^\circ} &= 2 \left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right) \\ kt_{1/2} + \left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right) &= 2 \left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right) \\ kt_{1/2} &= \left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right) \\ t_{1/2} &= \frac{1}{k} \left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right)\end{aligned}$$

Ora osserviamo che:

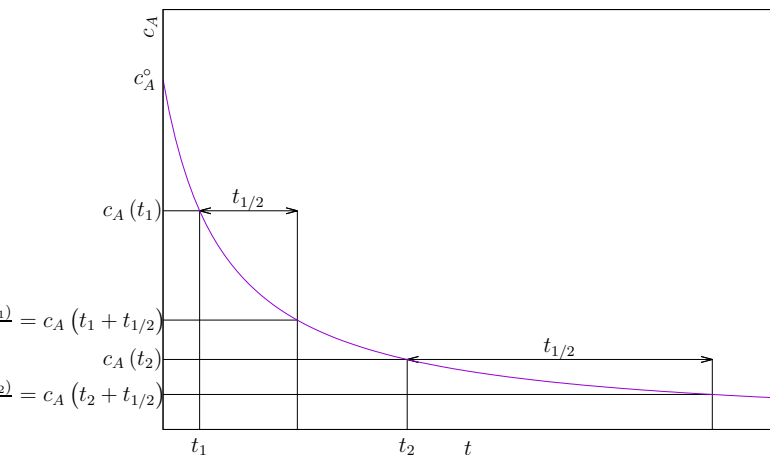
$$\left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right) = \frac{1}{\frac{1}{\left(kt + \frac{1}{c_A^\circ} \right)}} = \frac{1}{c_A(t)}$$

e quindi:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_A(t)}$$

- Diversamente dal tempo di dimezzamento per una cinetica del primo ordine, quello per una cinetica del secondo ordine **dipende** dalla concentrazione. In particolare esso aumenta al diminuire della concentrazione di A .

Cio' significa che per una cinetica del secondo ordine il reagente si consuma sempre piu' lentamente man mano che la reazione procede. Questo e' illustrato nella figura di seguito:



- Ovviamente, come si puo' facilmente comprendere, il tempo di dimezzamento trovato dipende anche ora dalla costante cinetica in modo analogo a quanto visto nel caso della cinetica del primo ordine: il tem-

po di dimezzamento diminuisce all'aumentare della costante cinetica (cioe': maggiore velocita' della reazione implica minore tempo di dimezzamento.)

- Siccome la misura della concentrazione di un reagente nel tempo e' sperimentalmente realizzabile, la diversa dipendenza della concentrazione dal tempo e/o la diversa dipendenza del tempo di dimezzamento dalla concentrazione possono essere di aiuto nel discriminare fra una legge cinetica del primo o del secondo ordine.

I meccanismi di reazione

- In una reazione multistadio la trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene attraverso una sequenza di stadi elementari che nel loro insieme costituiscono quello che viene detto il "meccanismo" della reazione.
- La prima cosa da mettere in chiaro riguardo al meccanismo di una reazione e' che esso non puo' in alcun modo essere dedotto dall'equazione chimica che la descrive o dalla sua legge cinetica.

Per convincervene, basta che pensiate che in un meccanismo possono comparire intermedi di reazione che **non** compaiono nell'equazione chimica complessiva.

- La legge cinetica osservabile sperimentalmente per una reazione multistadio e' il risultato della combinazione delle velocita' di tutti gli stadi che compongono il meccanismo: da essa e' impossibile risalire ai singoli stadi elementari del meccanismo esattamente per lo stesso motivo per cui e' impossibile ricavare tre numeri conoscendo solo la loro somma.
- D'altro canto, ipotizzando un certo meccanismo per una reazione, e' possibile, come diremo fra poco, ricavare la legge cinetica che da esso deriverebbe (esattamente come dalla conoscenza di tre numeri e' possibile ricavare la loro somma).
- Per questi motivi, lo studio cinetico di una reazione procede normalmente attraverso il seguente protocollo:
 1. mediante una serie di misure sperimentali (del tipo che abbiamo descritto in precedenza) si determina la legge cinetica della reazione
 2. sulla base delle conoscenze disponibili riguardo alle specie chimiche partecipanti alla reazione (ad esempio, proprieta' acido/base, aspetti peculiari della struttura elettronica, fattori legati alla geometria molecolare) si ipotizzano diversi possibili meccanismi di reazione plausibili dal punto di vista chimico.

Normalmente, a questo stadio, i meccanismi ipotizzabili sono piu' di uno; tuttavia, da ciascuno di essi deve essere possibile dedurre (nel modo che descriveremo fra breve) la medesima legge cinetica, che e' quella determinata sperimentalmente, come detto al punto precedente.

3. per ciascun meccanismo ipotizzato si eseguono ulteriori esperimenti, questa volta specificamente mirati alla sua conferma o smentita.

Ad esempio, se in un certo meccanismo si ipotizza la formazione di un intermedio, si progetteranno degli esperimenti che ne possano rivelare la presenza durante il corso della reazione.

Potete facilmente immaginare che tali esperimenti diventano sempre piu' complessi e richiedono tecniche sperimentali sempre piu' sofisticate all'aumentare della velocita' della reazione studiata. Infatti, mentre i reagenti e i prodotti sono presenti in quantita' facilmente misurabili all'inizio e alla fine della reazione, rispettivamente, un intermedio e' presente, molto spesso in concentrazione molto bassa, solo *nel corso* della reazione.

Le attuali tecniche sperimentali per l'indagine cinetica di una reazione consentono di studiare reazioni che avvengono nella scala temporale dei femto o atto secondi ($1 \text{ femto secondo} \equiv 1 \text{ fs} =$

1×10^{-15} s; 1 atto secondo \equiv 1 as = 1×10^{-18} s)

4. nel caso (fortunato) in cui uno solo dei meccanismi ipotizzati “sopravviva” ai test sperimentali successivi, esso viene accreditato come “**il**” meccanismo della reazione.
- Da quanto detto dovrebbe apparire chiaro che, essendo basato esclusivamente su evidenze sperimentali, l'accertamento del meccanismo di una reazione multistadio non e' mai “definitivo”: puo' succedere (ed e' successo in molte occasioni) che un meccanismo accettato come valido debba essere modificato o addirittura abbandonato in favore di un altro alla luce di nuovi esperimenti eseguiti grazie all'avvento di tecniche sperimentali piu' sofisticate.

L'analisi cinetica dei meccanismi di reazione

- Come gia' accennato, mentre non e' possibile ricavare il meccanismo di reazione dalla legge cinetica osservata sperimentalmente, e' possibile fare il contrario: cioe' e' possibile ricavare la legge cinetica che *si osserverebbe* sperimentalmente se il meccanismo di reazione fosse costituito da una certa sequenza di stadi elementari.

- L'analisi cinetica di un meccanismo di reazione consiste nel trovare la dipendenza dal tempo delle concentrazioni di tutte le specie che vi compaiono (inclusi eventuali intermedi di reazione).
- L'idea centrale è che la variazione nel tempo della concentrazione di una specie partecipante ad un meccanismo multistadio è la somma dei contributi che vengono da tutti gli stadi del meccanismo in cui la specie è implicata.
- Siccome ciascuno stadio del meccanismo è una reazione elementare, la rispettiva velocità è espressa in modo semplice come visto a suo tempo.
- Inoltre, sempre in virtù del fatto che gli stadi di un meccanismo sono elementari, la velocità di ogni singolo stadio è legata alla velocità di formazione o scomparsa di ciascuno dei suoi partecipanti dall'equazione che abbiamo visto a suo tempo:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\nu_i} (n_i - n_i^{\circ}) \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i(t)}{dt}$$

(o dalle sue “varianti” espresse in termini di concentrazione o pressione parziale)

- Sfruttando questi due fatti, e' possibile scrivere un **sistema di equazioni differenziali** dalla cui soluzione si ottengono le concentrazioni in funzione del tempo di tutte le specie chimiche partecipanti al meccanismo di reazione.

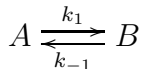
Per capire come si fa in pratica, vediamo ora alcuni alcuni semplici esempi.

Reazione reversibile del primo ordine

- Il primo semplicissimo meccanismo di reazione che consideriamo e' quello di un processo elementare del primo ordine, in cui pero' **sia** il verso diretto **che** quello inverso vengono presi in considerazione.
- L'aggettivo "reversibile" usato sopra non ha nulla a che fare con il concetto di reversibilita' che abbiamo visto in termodinamica. Nel contesto della cinetica, useremo il termine "reversibile" per indicare un processo elementare in cui vengono considerati **sia** il verso diretto **che** quello inverso.

Analogamente, chiameremo "irreversibile" uno stadio elementare in cui si considera **il solo** verso diretto.

- Il meccanismo a cui siamo interessati e' dunque:



dove abbiamo usato le frecce per sottolineare che il meccanismo consiste in **due stadi elementari** che sono uno l'inverso dell'altro. Su ciascuna freccia abbiamo indicato la costante cinetica del corrispondente stadio elementare.

- L'analisi cinetica di questo meccanismo consiste nel trovare le funzioni $c_A(t)$ e $c_B(t)$.
- Siccome i due stadi del meccanismo sono (per ipotesi) elementari, indicate con v_1 e v_{-1} le rispettive velocità, dovrà essere:

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 c_A \\v_{-1} &= k_{-1} c_B\end{aligned}$$

- Consideriamo ora la specie A .

La velocità della variazione **totale** della sua concentrazione nel tempo, cioè dc_A/dt , è dovuta sia al processo diretto (cioè quello con costante cinetica k_1 ,

che **consuma** A) che a quello inverso (con costante cinetica k_{-1} , che **produce** A).

Se indichiamo con:

$$\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{-1}$$

i contributi alla velocità della variazione nel tempo della concentrazione di A che vengono, rispettivamente, dal processo diretto e da quello inverso, allora possiamo dire che:

$$\frac{dc_A}{dt} = \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{-1}$$

- Quanto appena scritto ha un significato molto semplice: la variazione totale della concentrazione di A nell'unità di tempo, dc_A/dt , è la somma della variazione dovuta al processo diretto, $(dc_A/dt)_1$, più quella dovuta al processo inverso, $(dc_A/dt)_{-1}$.

Notate che la derivata della concentrazione di A rispetto al tempo è positiva se A viene prodotto, e negativa se A viene consumato.

- Siccome sia il processo diretto che quello inverso sono stadi elementari, per ciascuno di essi la velocità è in relazione, tramite i numeri stechiometrici, con

le derivate delle concentrazioni dei partecipanti e in particolare, in questo caso, vale:

$$v_1 = - \left(\frac{dc_A}{dt} \right)_1$$
$$v_{-1} = \left(\frac{dc_A}{dt} \right)_{-1}$$

perche' il numero stechiometrico di A nello stadio diretto e' -1 (in tale stadio A e' un reagente) e nello stadio inverso e' 1 (in tale stadio A e' un prodotto).

- In definitiva:

$$\left(\frac{dc_A}{dt} \right)_1 = -v_1 = -k_1 c_A$$
$$\left(\frac{dc_A}{dt} \right)_{-1} = v_{-1} = k_{-1} c_B$$

e quindi:

$$\frac{dc_A}{dt} = \left(\frac{dc_A}{dt} \right)_1 + \left(\frac{dc_A}{dt} \right)_{-1} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B$$

che e' un'equazione differenziale per la concentrazione di A :

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-1}c_B$$

- Il ragionamento usato sopra puo' essere "condensato" in un metodo "rapido":
 1. la velocita' totale della variazione della concentrazione di A (cioe' la derivata della sua concentrazione rispetto al tempo, dc_A/dt) si ottiene sommando le velocita' di tutti gli stadi del meccanismo in cui A e' implicata (in questo caso gli stadi sono 2)
 2. se in un dato stadio la specie A viene **prodotta**, la corrispondente velocita' va presa con il segno $+$ (il termine $+k_{-1}c_B$)
 3. se in un dato stadio la specie A viene **consumata**, la corrispondente velocita' va presa con il segno $-$ (il termine $-k_1c_A$)
- Applichiamo il metodo "rapido" alla specie B .

La specie B e' implicata negli stessi due stadi in cui era implicata la specie A (ovviamente, nel caso semplice che stiamo trattando, questi due stadi costituiscono anche l'intero meccanismo).

La specie B viene prodotta nello stadio diretto e consumata nello stadio inverso.

Quindi la derivata della sua concentrazione rispetto al tempo sarà data dalla somma della velocità dello stadio diretto presa col segno $+$ e da quella dello stadio inverso, presa col segno $-$:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_{-1}c_B$$

- Come preannunciato, siamo arrivati ad un sistema di equazioni differenziali:

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -k_1c_A + k_{-1}c_B \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1c_A - k_{-1}c_B\end{aligned}$$

Tuttavia, in questo caso, le due espressioni ottenute per le derivate della concentrazione di A e B sono una l'opposto dell'altra. Cioè:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

Matematicamente, ciò significa che una delle due equazioni è ridondante. In altre parole, solo una (non importa quale) delle due equazioni può essere usata.

- Prendiamo l'equazione per dc_A/dt :

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-1}c_B$$

- Ora però sembra esserci un problema. L'equazione contiene non solo la funzione incognita $c_A(t)$, ma anche la concentrazione incognita di B , $c_B(t)$, e quindi ci serve una seconda relazione indipendente fra le due incognite c_A e c_B .
- Questo problema viene risolto con un **bilancio di massa**.

Supponiamo che all'inizio, $t = 0$, l'ambiente di reazione contenga solo la specie A in concentrazione c_A° .

Man mano che la reazione procede, della specie A viene convertita in specie B . Tuttavia, siccome il rapporto stechiometrico di questa trasformazione è $1 : 1$, si può dire che tutta la specie A che “scompare” si deve ritrovare sotto forma di specie B (e viceversa).

Ma allora ad ogni istante di tempo nel corso della reazione deve valere:

$$c_A + c_B = c_A^\circ$$

che è il bilancio di massa preannunciato e la seconda relazione (indipendente) fra le due incognite c_A e c_B .

- In definitiva, il meccanismo che stiamo considerando e' matematicamente descritto in modo completo dal seguente sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-1}c_B \\ c_A^\circ = c_A + c_B \\ c_A(0) = c_A^\circ \end{array} \right.$$

La prima e la seconda equazione sono due relazioni indipendenti fra le due incognite $c_A(t)$ e $c_B(t)$; la terza uguaglianza e' semplicemente la condizione iniziale che ci serve per risolvere l'equazione differenziale per $c_A(t)$ e per impostare il bilancio di massa (se le condizioni iniziali della reazione fossero state diverse, la prima equazione sarebbe rimasta invariata, mentre il bilancio di massa e la condizione iniziale sarebbero cambiate di conseguenza; ma si sarebbe comunque ottenuto un sistema perfettamente determinato)

- Riconsiderate gli steps che abbiamo compiuto per arrivare al sistema finale.
 - il meccanismo prevedeva uno stadio reversibile (cioe' costituito da due processi elementari uno l'inverso dell'altro)
 - questo stadio ci ha permesso di scrivere due equazioni differenziali, di cui pero' solo una e' indipendente

- la specifica delle condizioni iniziali ci ha consentito di scrivere un bilancio di massa per i partecipanti (le specie A e B) che, insieme all'equazione differenziale, completa la descrizione matematica del meccanismo
- Il procedimento generale ricalca quello visto per il semplice meccanismo appena analizzato.

Normalmente si procede come segue:

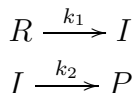
- il numero delle equazioni differenziali indipendenti che si possono scrivere è uguale al numero degli stadi del meccanismo (gli stadi reversibili contano per uno, cioè il processo diretto e quello inverso non vengono contati separatamente)
- se il numero di equazioni differenziali ottenute è minore del numero delle concentrazioni incognite da trovare, le restanti relazioni indipendenti si trovano impostando altrettanti bilanci di massa determinati dalle condizioni iniziali e dalla stechiometria
- si arriva alla fine ad un sistema che contiene equazioni differenziali ed equazioni algebriche (derivanti dai bilanci di massa) in numero uguale alle concentrazioni incognite da determinare: la risoluzione di tale sistema fornisce le concentrazioni di tutte le specie partecipanti al meccanismo in funzione del tempo

Due stadi consecutivi irreversibili del primo ordine

- Consideriamo la reazione globale:



e supponiamo che proceda attraverso un meccanismo a due stadi rappresentato da:



Cioe': il reagente R si trasforma nel prodotto P , ma lo fa in due stadi; nel primo stadio R si trasforma in un intermedio I (stadio elementare monomolecolare con costante cinetica k_1), nel secondo stadio l'intermedio I si trasforma nel prodotto finale P (stadio elementare monomolecolare con costante cinetica k_2).

In entrambi gli stadi elementari del meccanismo il contributo della reazione inversa puo' essere trascurato: cio e' sottolineato dall'uso delle frecce per la notazione e dall'aggettivo "irreversibile".

- Impostiamo l'analisi del meccanismo come detto sopra.

Il meccanismo e' costituito da due stadi elementari e quindi ci dobbiamo aspettare due equazioni differenziali indipendenti.

Possiamo scegliere di scrivere quelle relative ai partecipanti R e I .

- Il reagente R e' coinvolto solo nel primo stadio, la cui velocita' e':

$$v_1 = k_1 c_R$$

Siccome R viene consumato nel primo stadio, la velocita' di quest'ultimo porta un contributo **negativo** alla velocita' di variazione della concentrazione di R nel tempo.

In sostanza, la prima equazione differenziale e':

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_R$$

- L'intermedio I partecipa sia al primo che al secondo stadio elementare. Nel primo stadio I viene prodotto, mentre nel secondo stadio viene consumato (la velocita' del secondo stadio e', ovviamente: $v_2 = k_2 c_I$).

L'equazione differenziale per l'intermedio I e' quindi:

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1c_R - k_2c_I$$

- Per questo meccanismo, le due equazioni differenziali indipendenti che abbiamo scritto contengono solo le concentrazioni di R e I , per cui possono essere risolte senza l'aiuto di nessun'altra equazione (si devono pero' specificare le condizioni iniziali, cioe' i valori $c_R(0)$ e $c_I(0)$).
- La terza concentrazione incognita, c_P , deve essere ricavata dal bilancio di massa.

Assumiamo che all'inizio ($t = 0$), sia presente solo il reagente R in concentrazione c_R° .

Man mano che la reazione procede, esso verra' convertito in I , che a sua volta viene convertito in P : quindi si puo' dire che ad ogni istante di tempo nel corso della reazione, la specie R si deve trovare o come tale (cioe' la specie R non ancora reagita) o sotto forma di specie I oppure sotto forma di specie P . Cioe':

$$c_R^{\circ} = c_R + c_I + c_P$$

Questo e' il bilancio di massa da cui si ricava la concentrazione della specie P :

$$c_P = c_R^\circ - (c_R + c_I)$$

- Riassumendo, il meccanismo considerato viene “risolto” dal seguente sistema di due equazioni differenziali e una equazione algebrica:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_R$$

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1 c_R - k_2 c_I$$

$$c_R^\circ = c_R + c_I + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^\circ$$

$$c_I(0) = 0$$

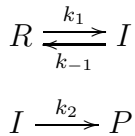
Due stadi consecutivi del primo ordine di cui il primo reversibile

- Questo caso e' molto simile al precedente, ma si differenzia da esso per il fatto che il primo stadio e' reversibile, cioe' il contributo della reazione inversa non viene trascurato.

La reazione globale e' la stessa:



e il meccanismo e' rappresentato da:



- L'impostazione dell'analisi cinetica segue la stessa impostazione gia' vista per i casi precedenti.

Il meccanismo e' costituito da due stadi (il primo stadio reversibile conta per uno) e quindi ci saranno due equazioni differenziali indipendenti.

Scegliamo quelle che descrivono la velocita' di variazione nel tempo delle concentrazioni di R e I .

- Le tre velocita' in gioco sono:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c_R \\ v_{-1} &= k_{-1} c_I \\ v_2 &= k_2 c_I \end{aligned}$$

- R viene consumato dal processo diretto del primo stadio e prodotto da quello inverso, mentre non è implicato nel secondo stadio.

Quindi per la derivata della sua concentrazione rispetto al tempo si può scrivere:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1c_R + k_{-1}c_I$$

- I viene prodotto dal processo diretto del primo stadio, e consumato sia dal processo inverso del primo stadio che dal secondo stadio. Quindi:

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1c_R - k_{-1}c_I - k_2c_I$$

- Come nel caso precedente, la concentrazione di P si ricava da un bilancio di massa. Questo è identico a quello visto nel caso precedente.

Assumendo che all'inizio della reazione sia presente solo R in concentrazione c_R° , dovrà valere:

$$c_R^\circ = c_R + c_I + cx_P$$

- Il sistema finale è quindi:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1c_R + k_{-1}c_I$$

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1c_R - k_{-1}c_I - k_2c_I$$

$$c_R^{\circ} = c_R + c_I + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^{\circ}$$

$$c_I(0) = 0$$

Le principali approssimazioni per l'analisi cinetica dei meccanismi di reazione

- Come dovreste esservi resi conto, dato un meccanismo di reazione qualsiasi, non e' difficile scrivere il sistema (di equazioni differenziali ed algebriche) che ne da' la descrizione matematica completa.
- La brutta notizia e' che i sistemi di equazioni che descrivono i meccanismi di reazione si complicano molto rapidamente all'aumentare della complessita' del meccanismo e quindi solo in pochi casi si possono ottenere delle soluzioni analitiche.
- Fortunatamente, nel trattamento quantitativo dei meccanismi di reazione e' spesso possibile fare delle as-

sunzioni che semplificano enormemente la via da percorrere per giungere a un risultato direttamente confrontabile con gli esperimenti senza tuttavia causare grosse perdite in precisione.

Nel seguito presentiamo e discutiamo brevemente le principali assunzioni semplificative che si possono adottare nel trattamento dei meccanismi di reazione.

L'approssimazione dello stadio lento

- Questa approssimazione si basa sulla seguente considerazione: se in un meccanismo di reazione un certo stadio è molto più lento di tutti gli altri, allora la velocità della reazione globale sarà praticamente identica a quella dello stadio lento, che per questo motivo viene anche chiamato stadio **cineticamente determinante**.
- Fate attenzione: in questo contesto, quando parliamo di stadi lenti o veloci facciamo riferimento alla costante cinetica di tali stadi, più che alla loro attuale velocità'.

Cioè: uno stadio lento è uno stadio con una costante cinetica molto piccola, mentre uno stadio veloce è uno stadio con una costante cinetica molto grande.

La velocità attuale di uno stadio cambia nel corso della reazione perché nel corso della reazione cambiano le concentrazioni di tutti i partecipanti.

- Il concetto che sta alla base dell'approssimazione dello stadio lento non è peculiare della chimica. In pratica esso è quello che tutti siamo abituati a chiamare “collo di bottiglia”.

Vediamo un esempio non chimico.

Andare a fare la spesa al supermercato può essere visto come un processo “globale” costituito da vari “stadi elementari”: raggiungere il supermercato con l'automobile, parcheggiarla, prendere un carrello al deposito dei carrelli (serve una moneta che spesso non si ha), riempire il carrello di prodotti lungo le corsie, pagare alla cassa, caricare la spesa sull'automobile e fare rientro a casa.

La velocità del “processo globale” (che potrebbe essere misurata dal numero di persone che rientra a casa dopo aver fatto la spesa per unità di tempo) è, in generale, il risultato della complicata interazione fra le velocità di tutti gli stadi componenti.

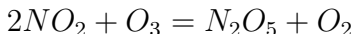
Se però uno stadio è molto più lento degli altri, ad esempio il pagamento alla cassa, allora la velocità del processo globale tenderà a coincidere con la velocità dello stadio di pagamento in cassa. In altre parole, la frequenza con cui le persone rientrano a

casa con la spesa non potrà essere superiore a quella con cui pagano alla cassa del supermercato, anche se gli stadi precedenti e successivi sono più veloci.

Il pagamento alla cassa è il “collo di bottiglia”, in chimichese: lo “stadio cineticamente determinante”.

- Per apprezzare la semplificazione che si può avere nei casi in cui l'approssimazione dello stadio lento è applicabile, consideriamo il seguente esempio “reale”.

Per la reazione:

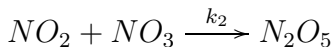
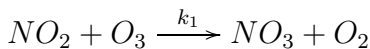


si trova sperimentalmente la seguente legge cinetica:

$$v = kP_{NO_2}P_{O_3}$$

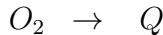
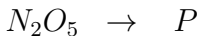
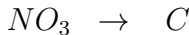
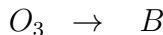
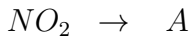
Innanzitutto, il risultato sperimentale dice che la reazione è multistadio e non una reazione elementare trimolecolare (in tal caso l'ordine di reazione rispetto al diossido di azoto, NO_2 , dovrebbe essere 2 e non 1).

- Il meccanismo proposto per questa reazione è:

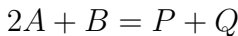


- E' (abbastanza) facile scrivere il sistema rigoroso che descrive matematicamente il meccanismo (l'analisi cinetica di questo meccanismo e' proposta come esempio nel libro di testo).

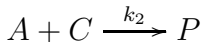
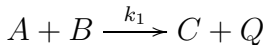
Con le seguenti sostituzioni (per alleggerire la notazione):



la reazione e':



e il meccanismo proposto:



Il sistema a cui si arriva e':

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B - k_2 c_A c_C$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B$$

$$c_A^\circ = c_A + c_Q + c_P$$

$$c_B^\circ = c_B + c_Q$$

$$c_Q = c_C + c_P$$

$$c_A(0) = c_A^\circ$$

$$c_B(0) = c_B^\circ$$

- I 3 bilanci di massa si spiegano così:
 - Ad ogni istante, la concentrazione iniziale di A e' ripartita fra i 3 contributi:
 - * A non ancora reagito ($= c_A$)
 - * A consumato nel primo stadio ($= c_Q$)
 - * A consumato nel secondo stadio ($= c_P$)
 - Ad ogni istante, la concentrazione iniziale di B e' ripartita fra i 2 contributi:
 - * B non ancora reagito (c_B)
 - * B consumato nel primo stadio ($= c_Q$)

- Ad ogni istante, la concentrazione di Q e' uguale alla concentrazione **totale** di C prodotta nel primo stadio; quest'ultima, a sua volta, e' la somma di:
 - * C prodotto nel primo stadio e non ancora reagito nel secondo ($= c_C$)
 - * C consumato nel secondo stadio ($= c_P$)
- La risoluzione del sistema su scritto (2 equazioni differenziali + 3 equazioni algebriche per i bilanci di massa) non e' certo immediata.
- Ci poniamo dunque la domanda: come possiamo verificare **in modo semplice** se il meccanismo su scritto e' in accordo con la legge cinetica osservata?
- A questo punto entra in gioco l'approssimazione dello stadio lento.

Se il primo stadio e' molto piu' lento del secondo, cioe' se $k_1 \ll k_2$, allora, in base all'approssimazione dello stadio lento, la velocita' dell'intera reazione coincide con quella del primo stadio:

$$v = v_1$$

Ma la velocita' del primo stadio e' data da:

$$v_1 = k_1 P_{NO_2} P_{O_3}$$

e quindi:

$$v = v_1 = k_1 P_{NO_2} P_{O_3}$$

che e' un'espressione **identica** a quella osservata sperimentalmente (con $k = k_1$).

Si puo' pertanto concludere che il meccanismo proposto e' in accordo con la legge cinetica osservata se si assume che il primo stadio sia molto piu' lento del secondo ($k_1 \ll k_2$).

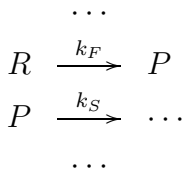
- Notate come l'utilizzo dell'approssimazione dello stadio lento ci ha permesso di validare il meccanismo proposto in modo immediato, senza bisogno di risolvere un sistema di equazioni differenziali.

L'approssimazione del pre-equilibrio

- Questa approssimazione puo' essere considerata un "corollario" della precedente.

Se in un meccanismo uno stadio e' molto piu' lento degli altri e **non e' il primo stadio** (come era il caso della reazione di NO_2 con O_3), allora tutti gli stadi **precedenti** lo stadio lento possono essere considerati all'equilibrio.

- Convincersi di questo e' abbastanza semplice. Immaginate uno scenario di questo tipo:

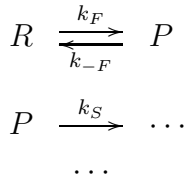


Cioe': R si trasforma in P in uno stadio veloce (la "F" in k_F sta' per "fast") e P viene ulteriormente convertito in uno stadio seguente che pero' e' lento (la "S" in k_S sta' per "slow").

Siccome $k_S \ll k_F$, il prodotto dello stadio veloce deve "aspettare" e quindi **si accumula in soluzione**. Ma allora la concentrazione di P avra' modo di crescere fino al punto da rendere la reazione inversa dello stadio veloce non trascurabile e lo stadio veloce avra' modo di raggiungere una situazione di (quasi) equilibrio.

Quindi lo scenario effettivamente in azione sara':

...



con lo stadio veloce in condizioni di (quasi) equilibrio.

- Naturalmente, lo stadio veloce non puo' raggiungere un vero e proprio stato di equilibrio, perche', anche se molto lentamente, la specie P viene continuamente sottratta dalla reazione nello stadio lento. Pero' si puo' dire che le concentrazioni di R e P durante la reazione sono molto vicine a quelle che si avrebbero se lo stadio veloce fosse effettivamente all'equilibrio.
- Siccome entrambi i versi dello stadio in (quasi) equilibrio sono processi elementari, e' facile ricavare una relazione fra le due costanti cinetiche e la costante di equilibrio K .

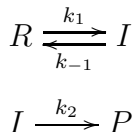
Le velocita' del processo diretto e di quello inverso sono:

$$\begin{aligned}
 v_F &= k_F c_R \\
 v_{-F} &= k_{-F} c_P
 \end{aligned}$$

In condizioni di (quasi) equilibrio, le due velocità devono essere (quasi) uguali e quindi:

$$v_F = v_{-F} \Rightarrow k_F c_R = k_{-F} c_P \Rightarrow \frac{c_P}{c_R} = \frac{k_F}{k_{-F}} = K$$

- L'approssimazione del pre-equilibrio semplifica il trattamento di un meccanismo di reazione perché le concentrazioni delle specie che stanno (quasi) in equilibrio sono legate (con buona approssimazione) dalla corrispondente legge dell'azione di massa.
- Come esempio di applicazione di questa approssimazione, riconsideriamo il meccanismo visto a pagina 509:



Il trattamento rigoroso di questo meccanismo richiede la soluzione del sistema:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_R + k_{-1} c_I$$

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1 c_R - k_{-1} c_I - k_2 c_I$$

$$c_R^\circ = c_R + c_I + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^\circ$$

$$c_I(0) = 0$$

La velocità della reazione globale, $R = P$, misurata sperimentalmente, sarà definita in termini della derivata della concentrazione del reagente R o di quella del prodotto P .

Entrambe queste derivate dipendono dalla concentrazione dell'intermedio I e ciò rende laborioso ricavarle col trattamento rigoroso mostrato sopra.

- Ora, supponiamo che sia:

$$k_1, k_{-1} \gg k_2$$

e che pertanto si possa applicare l'approssimazione del pre-equilibrio.

Sotto questa ipotesi, detta K la costante di equilibrio del primo stadio, si potrà assumere che valga:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_I}{c_R}$$

La derivata della concentrazione di P rispetto al tempo contiene un solo termine perché P è implicato solo nel secondo stadio:

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_I$$

Ma allora, utilizzando la legge dell'azione di massa del primo stadio, si ha:

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_R = k c_R$$

con $k = k_2 k_1 / k_{-1}$.

Quindi: se la velocità della reazione viene misurata sperimentalmente come la variazione nel tempo della concentrazione della specie P , essa può essere confrontata direttamente con la legge cinetica ricavata dal meccanismo con l'approssimazione del pre-equilibrio: se il meccanismo proposto è corretto, la legge cinetica sperimentale dovrebbe essere una legge cinetica del primo ordine rispetto al reagente R :

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k c_R$$

- Se dagli esperimenti non si ottiene una legge cinetica di questo tipo, l'ipotesi di meccanismo va modificata. In particolare, cio' sarebbe un'indicazione che l'approssimazione del pre-equilibrio non e' applicabile.
- Notate che l'approssimazione del pre-equilibrio consente di ottenere immediatamente un'espressione per la derivata della concentrazione di P direttamente confrontabile con gli esperimenti.

Tuttavia, non e' possibile ottenere un'analogia espressione per la derivata della concentrazione del reagente R .

Per esso si avrebbe:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1c_R + k_{-1}c_I = -k_1c_R + k_{-1}\frac{k_1}{k_{-1}}c_R = 0$$

Questa e' una conseguenza dell'ipotesi fatta: se assumiamo che il primo stadio sia all'equilibrio, le concentrazioni di R e I sono costanti "per costruzione" e quindi la derivata della concentrazione di R deve essere nulla.

L'approssimazione dello stato stazionario

- Quando in un meccanismo nessuno degli stadi e' molto piu' lento degli altri, allora ne' l'approssimazione dello stadio lento ne' quello del pre-equilibrio (che e' un suo corollario) possono essere applicate.

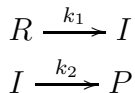
In questi casi, pero', molto spesso e' possibile applicare una terza approssimazione nota come approssimazione dello stato (quasi) stazionario.

- Il razionale di questa approssimazione e' che, quando tutti gli stadi di un meccanismo hanno costanti cinetiche comparabili, allora la variazione della concentrazione di tutti gli **intermedi** di reazione nel tempo tende a zero: cioe', gli intermedi si trovano in uno stato molto vicino ad uno stato stazionario.
- Potete immaginare un meccanismo del tipo descritto (cioe' in cui tutti gli stadi hanno velocita' intrinseca comparabile) come una "catena di montaggio": l'intermedio prodotto in uno stadio viene consumato quasi contemporaneamente nello stadio successivo, in modo tale che la sua concentrazione rimane praticamente invariata (stazionaria, per l'appunto).
- Dal punto di vista matematico, l'applicazione dell'approssimazione dello stato stazionario consiste nel porre le derivate delle concentrazioni di tutti gli intermedi di reazione uguali a zero (se le concentrazioni non variano, le loro derivate sono nulle).

In tal modo, si trasforma una o piu' delle equazioni differenziali che descrivono il meccanismo in semplici equazioni algebriche fra le concentrazioni e questo semplifica grandemente il lavoro di ricavare una legge cinetica dal meccanismo.

- Vediamo subito un esempio.

Riconsideriamo il meccanismo a due stadi consecutivi irreversibili visto a pagina 506:



La descrizione rigorosa del meccanismo e' contenuta nel seguente sistema:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_R$$

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1 c_R - k_2 c_I$$

$$c_R^\circ = c_R + c_I + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^\circ$$

$$c_I(0) = 0$$

Tale sistema si puo' risolvere analiticamente, ma la soluzione e' laboriosa.

- Vediamo cosa succede se applichiamo l'approssimazione dello stato stazionario.

In questo caso c'e' un solo intermedio (I) e quindi si pone uguale a zero la derivata della sua concentrazione rispetto al tempo:

$$\frac{dc_I}{dt} = k_1c_R - k_2c_I = 0$$

Come anticipato, vedete che la conseguenza e' quella di aver trasformato un'equazione differenziale in una semplice equazione algebrica.

- Quindi il sistema si semplifica in:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1c_R$$

$$k_1c_R - k_2c_I = 0$$

$$c_R^\circ = c_R + c_I + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^\circ$$

Ora la sua soluzione e' molto piu' semplice e quindi la possiamo ricavare.

- La prima equazione differenziale è identica a quella vista nell'integrazione di una legge cinetica del primo ordine (pagina 481) e quindi la soluzione è identica:

$$c_R(t) = c_R^\circ \exp(-k_1 t)$$

- Grazie all'approssimazione dello stato stazionario, la concentrazione dell'intermedio in funzione del tempo è ricavata in modo banale dalla seconda equazione:

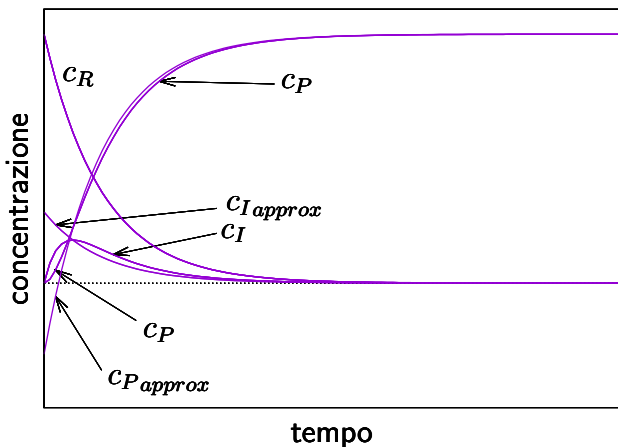
$$c_I(t) = \frac{k_1}{k_2} c_R = \frac{k_1}{k_2} c_R^\circ \exp(-k_1 t)$$

- Infine, la concentrazione del prodotto P viene ricavata dalla terza equazione:

$$\begin{aligned} c_P(t) &= c_R^\circ - c_I - c_R \\ &= c_R^\circ - \frac{k_1}{k_2} c_R^\circ \exp(-k_1 t) - c_R^\circ \exp(-k_1 t) \\ c_P(t) &= c_R^\circ \left(1 - \left(\frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) \exp(-k_1 t) \right) \end{aligned}$$

- È interessante confrontare gli andamenti in funzione del tempo delle concentrazioni di tutte le specie partecipanti al meccanismo che stiamo considerando,

calcolati in modo rigoroso e con l'approssimazione dello stato stazionario. Questo confronto e' mostrato nella figura di seguito:



- Nel complesso, le concentrazioni calcolate con l'approssimazione dello stato stazionario riproducono piuttosto bene quelle calcolate in modo rigoroso; tuttavia vale la pena di fare alcune osservazioni.
- Innanzitutto il metodo approssimato non altera l'equazione che fornisce la concentrazione del reagente R , che quindi rimane esattamente la stessa (per questo nella figura non c'e' un grafico di $C_{R\text{approx}}$).

- L'accordo fra le concentrazioni approssimate e quelle "esatte" dell'intermedio I e del prodotto P e' molto buono per tempi maggiori di quello che corrisponde al massimo del profilo esatto dell'intermedio.

Per tempi minori di tale valore, i profili approssimati si discostano drasticamente da quelli esatti.

- In particolare, mentre c_P parte dall'origine degli assi (cioe' $c_P(0) = 0$, come deve essere, dato che all'inizio abbiamo supposto che sia presente solo il reagente R), $c_{P_{approx}}$ diventa **negativa** per $t \rightarrow 0$. Ovviamente cio' e' non fisico e la sua ragione matematica si vede nell'espressione approssimata di c_P , in cui la differenza $(1 - \dots)$ diventa negativa per valori sufficientemente piccoli di t ; in ogni caso, a tempi sufficientemente grandi, il termine esponenziale diventa sufficientemente piccolo da rendere tale differenza sempre positiva.
- Anche c_I parte dall'origine degli assi (e, di nuovo, e' facile comprendere che deve essere cosi', date le condizioni iniziali assunte), mentre $c_{I_{approx}}$ assume un valore finito per $t = 0$. Anche in questo caso la ragione matematica del risultato non fisico sta' nella forma ottenuta per c_I col metodo approssimato.
- La ragione "fisica" del disaccordo che si osserva a tempi piccoli tra la soluzione esatta e quella appros-

simata e' che l'approssimazione dello stato stazionario, anche quando e' applicabile, comincia a valere solo **dopo** che e' passato un certo tempo dall'inizio della reazione. Se pensate allo stato (quasi) stazionario come ad una "catena di montaggio", allora non dovrebbe essere difficile intuire che ci vuole un certo tempo affinche' essa possa raggiungere un regime stabile "di produzione"; se guardate l'andamento di c_I nella figura sopra, vedete che la concentrazione dell'intermedio, inizialmente nulla, cresce piuttosto rapidamente nel primo periodo della reazione, per poi decrescere dolcemente col trascorrere del tempo. Visto che l'approssimazione dello stato stazionario e' basata sull'assunzione:

$$\frac{dc_I}{dt} = 0$$

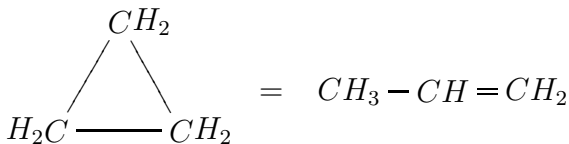
si comprende che tale assunzione sara' meno giustificata nel primo periodo della reazione, dove la variazione della concentrazione dell'intermedio e' molto accentuata.

Il meccanismo di Lindemann e Hinshelwood

- Concludiamo la parte di cinetica (e il corso) illustrando il cosiddetto meccanismo di Lindemann e Hinshel-

wood, che viene correntemente accettato per spiegare molte reazioni elementari monomolecolari.

- Una tipica reazione di questo tipo e' l'isomerizzazione del ciclopropano a propene:



- Come abbiamo accennato, un processo elementare monomolecolare pone il seguente problema: se c'e' una sola molecola di reagente e il processo e' elementare, da dove prende quell'unica molecola l'energia necessaria a trasformarsi nei prodotti?
- Intorno al 1920, Frederick Lindemann avanzo' l'ipotesi che molti processi elementari monomolecolari potessero non essere **ne' elementari ne' monomolecolari**. L'idea venne ulteriormente sviluppata da Cyril Hinshelwood negli anni seguenti.
- Consideriamo il processo:

$$R = P$$

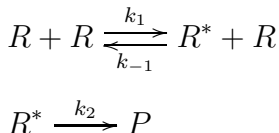
per il quale la legge cinetica osservata sperimentalmente, espressa in termini della derivata della concentrazione del prodotto P , sia:

$$v = \frac{dc_P}{dt} = kc_R$$

Molti dei processi di questo tipo (come l'isomerizzazione del ciclopropano) erano stati considerati come dei processi elementari monomolecolari.

- Per risolvere il problema della difficoltà di spiegare questi processi senza poter ipotizzare urti, Lindemann e Hinshelwood avanzarono la seguente ipotesi di meccanismo.

Il processo **non** è elementare, ma avviene attraverso un meccanismo a due stadi:



- Nel primo stadio, due molecole del reagente R si urtano in uno stadio **bimolecolare**: il risultato dell'urto **non** è una trasformazione di R , ma piuttosto una

delle molecole acquista energia in seguito all'urto (la specie indicata con R^*).

- Nel secondo stadio, questo si' monomolecolare, la molecola energizzata si trasforma nel prodotto finale P .
- La legge cinetica del primo ordine osservata sperimentalmente viene ricavata nel modo seguente.

Il meccanismo e' molto simile a quello visto a pagina 509 (la molecola energizzata R^* svolge il ruolo dell'intermedio I e l'unica differenza e' la molarita' del primo stadio reversibile) e quindi non dovrete avere difficolta' a ricavare il sistema che lo descrive matematicamente:

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_R^2 + k_{-1} c_R c_{R^*}$$

$$\frac{dc_{R^*}}{dt} = k_1 c_R^2 - k_{-1} c_R c_{R^*} - k_2 c_{R^*}$$

$$c_R^{\circ} = c_R + c_{R^*} + c_P$$

$$c_R(0) = c_R^{\circ}$$

$$c_{R^*}(0) = 0$$

- La legge cinetica sperimentale e' espressa in termini della velocita' di formazione del prodotto P , che si forma nel secondo stadio irreversibile:

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{R^*}$$

- Ora: applicando l'approssimazione dello stadio stazionario all'equazione differenziale per la derivata della concentrazione di R^* si ha:

$$\frac{dc_{R^*}}{dt} = 0 = k_1 c_R^2 - k_{-1} c_R c_{R^*} - k_2 c_{R^*}$$

Da questa equazione si puo' ricavare c_{R^*} :

$$c_{R^*} = \frac{k_1 c_R^2}{k_2 + k_{-1} c_R}$$

e sostituire nell'espressione della velocita':

$$v = k_2 \frac{k_1 c_R^2}{k_2 + k_{-1} c_R}$$

- A prima vista sembrerebbe che il meccanismo proposto **non** spieghi la legge cinetica sperimentale.

Invece, la legge cinetica ricavata dal meccanismo si riduce a quella sperimentalmente osservata se la costante cinetica k_2 del secondo stadio e' molto minore

della costante cinetica k_{-1} della reazione inversa del primo stadio.

Infatti, se:

$$k_2 \ll k_{-1}$$

allora il termine k_2 al denominatore puo' essere trascurato e la legge cinetica diventa uguale a quella sperimentale:

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_R$$

con la costante cinetica sperimentale $k = k_2 k_1 / k_{-1}$.

Si puo' quindi concludere che il meccanismo proposto e' in grado di riprodurre i risultati sperimentali con l'assunzione fatta sopra.

- Fino a questo punto il meccanismo di Lindemann e Hinshelwood appare come un'idea ingegnosa che risolve un problema concettuale riguardo alle reazioni elementari monomolecolari. Ma cio' che lo ha reso estremamente convincente e' un successivo sviluppo che da esso si puo' trarre.

Riguardiamo l'espressione completa della velocita' di formazione del prodotto:

$$v = k_2 \frac{k_1 c_R^2}{k_2 + k_{-1} c_R}$$

Come visto, questa espressione si riduce a quella osservata sperimentalmente quando $k_2 \ll k_{-1}$.

- Tuttavia, c'è un altro regime in cui la velocità prevista dal meccanismo si riduce a una legge cinetica a ordini definiti: quando la concentrazione del reagente R è sufficientemente piccola, allora è possibile trascurare il termine $k_{-1} c_R$ al denominatore ottenendo una legge del **secondo ordine**.

In termini matematici:

$$\lim_{c_R \rightarrow 0} \left(k_2 \frac{k_1 c_R^2}{k_2 + k_{-1} c_R} \right) = k_1 c_R^2$$

- Quindi il meccanismo avanzato da Lindemann e Hinshelwood **prevede** che per quelle reazioni per cui si era misurata una legge cinetica del primo ordine, si dovesse anche verificare la **transizione ad una legge del secondo ordine** nel reagente R al diminuire della sua concentrazione iniziale (se la concentrazione iniziale di R diminuisce, lo stesso deve fare, a maggior ragione, la sua concentrazione in ogni istante successivo all'inizio della reazione).

- Dopo la pubblicazione degli articoli di Lindemann e Hinshelwood, moltissime reazioni per le quali era stata misurata una legge cinetica del primo ordine vennero riesaminate in condizioni di bassa concentrazione del reagente e si trovò effettivamente che la legge cinetica diventava del secondo ordine.

Questo fatto determinò un vasto consenso della comunità scientifica attorno al meccanismo ideato dai due ricercatori.

Cosa chiede all'esame?

Riporto di seguito una lista di possibili domande d'esame. La lista e' molto lunga e dettagliata: penso che cio' possa esservi utile soprattutto per verificare la vostra preparazione dopo aver studiato il programma.

Tenete presente che:

- **non** sono tutte e sole le possibili domande: mi ri-
servo la liberta' di poterne fare altre o di formulare
quelle elencate in modo diverso (sempre restando,
ovviamente, entro i limiti del programma svolto)
- normalmente faccio una domanda e, se mi pare che
nella risposta ci sia qualcosa che non va, cerco di ap-
profondire in quella direzione: molto spesso l'esame
si sviluppa cosi'
- quando avete studiato il programma e state passan-
do in rassegna questa lista di domande, vi convie-
ne farvi una (sotto-)lista di tutte quelle che non vi
sembrano chiare o alle quali non sapete risponde-
re e venire da me, in modo che possiamo chiarire
insieme tutti i dubbi

Possibili domande

- ⇒ definizione di sistema aperto, chiuso e isolato (pa-
gina 2)

- ⇒ cosa sono le variabili di stato? cosa sono le variabili intensive ed estensive? portate degli esempi di ciascun tipo (pagina 3)
- ⇒ cos'è un sistema semplice? quante sono le variabili termodinamiche indipendenti in un sistema semplice? e in un sistema semplice a più componenti? (pagina 7)
- ⇒ cos'è lo spazio delle fasi? cos'è un processo termodinamico? descrivete i processi chimici come processi termodinamici (pagina 13)
- ⇒ cos'è una funzione di stato? qual'è la sua principale caratteristica? (pagina 17)
- ⇒ quali sono le condizioni affinché un processo sia reversibile o irreversibile? (pagina 24)
- ⇒ come si può far avvenire un processo chimico (transizione di fase o reazione chimica) reversibilmente o irreversibilmente? (pagina 35)
- ⇒ perché dal punto di vista dell'ambiente tutti i processi sono reversibili? (pagina 40)
- ⇒ cos'è il principio "zero" della termodinamica? come si misura la temperatura (empirica)? (pagina 43)
- ⇒ quali sono le caratteristiche del gas ideale? com'è l'equazione di stato del gas ideale? (pagina 52)
- ⇒ definizione di pressione parziale e sue proprietà (pagina 56)
- ⇒ i gas reali: l'andamento della forza e dell'energia intermolecolari con la distanza intermolecolare e la

- relazione con la pressione e la compressibilità di un gas (pagina 57)
- ⇒ equazione di stato basata sul fattore di compressione e andamento del fattore di compressione con la pressione a T costante (pagina 63)
 - ⇒ equazione di van der Waals e sua interpretazione fisica (pagina 69)
 - ⇒ descrizione della compressione isoterma di un gas reale sul diagramma PV: la condensazione e il punto critico (pagina 73)
 - ⇒ il primo principio della termodinamica (pagina 80)
 - ⇒ come si capisce se il sistema compie lavoro sull'ambiente o se è l'ambiente a compiere lavoro sul sistema? (pagina 95)
 - ⇒ come si differenziano calore e lavoro dal punto di vista microscopico? (pagina 102)
 - ⇒ definizione, significato e utilità del differenziale di una funzione (pagina 109)
 - ⇒ principali proprietà dei differenziali (pagina 114)
 - ⇒ l'integrazione come operazione inversa della differenziazione (pagina 117)
 - ⇒ equazioni differenziali e il metodo della separazione delle variabili (pagina 119)
 - ⇒ differenziale di una funzione a più variabili (pagina 127)
 - ⇒ ricavate l'espressione per il lavoro di volume (pagina 136)
 - ⇒ come si calcola il lavoro di volume isobaro? (pagi-

- na 143)
- ⇒ come si calcola il lavoro di volume reversibile? (pagina 144)
 - ⇒ come si calcola il lavoro di volume isoterma reversibile per il gas ideale? (pagina 145)
 - ⇒ come si calcola il lavoro di volume nell'espansione libera? (pagina 147)
 - ⇒ cosa dice il teorema dell'equipartizione? (pagina 148)
 - ⇒ com'è l'espressione dell'energia interna del gas ideale? (pagina 154)
 - ⇒ dimostrate che per un processo isocoro la variazione di energia interna è uguale al calore scambiato (pagina 157)
 - ⇒ definizione di capacità termica a volume costante e suo impiego per prevedere la variazione di energia interna in un processo isocoro (pagina 159)
 - ⇒ com'è l'espressione della capacità termica a volume costante per il gas ideale? (pagina 164)
 - ⇒ definite l'entalpia e dimostrate che per un processo isobaro in assenza di lavoro extra la variazione di entalpia è uguale al calore scambiato (pagina 165)
 - ⇒ com'è l'espressione dell'entalpia del gas ideale? (pagina 170)
 - ⇒ definizione della capacità termica a pressione costante e suo impiego per prevedere la variazione di entalpia in processi isobari (pagina 171)
 - ⇒ com'è l'espressione della capacità termica a pressione costante per il gas ideale? (pagina 174)

⇒ ricavate la relazione:

$$C_P - C_V = nR$$

per il gas ideale e giustificate il motivo per cui, in generale, si trova sempre:

$$C_P > C_V$$

(pagina 174)

⇒ in cosa consistono le condizioni standard? (pagina 177)

⇒ cosa dice e da dove deriva la legge di Hess? (pagina 180)

⇒ cosa sono le entalpie standard di formazione? come si impiegano per ricavare la variazione di entalpia per un qualsiasi processo chimico? (pagina 189)

⇒ ricavate la legge di Kirchhoff per la variazione dell'entalpia standard di reazione con la temperatura (pagina 198)

⇒ la definizione dell'entropia e il secondo principio della termodinamica (pagina 212)

⇒ illustrate il ragionamento che sta' alla base del calcolo dell'integrale:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q}{T}$$

(pagina 213)

- ⇒ calcolate la variazione di entropia per il riscaldamento reversibile isobaro del gas ideale (pagina 217)
- ⇒ spiegate come il secondo principio rappresenti un criterio di spontaneità dei processi termodinamici (pagina 221)
- ⇒ spiegate come il secondo principio implichi che durante un processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta in modo monotono e raggiunge un massimo nello stato finale di equilibrio (pagina 224)
- ⇒ illustrate l'andamento dell'entropia dell'universo in funzione della pressione della fase gassosa durante il processo di evaporazione di una massa di acqua liquida contenuta in un recipiente a T costante (pagina 227)
- ⇒ calcolate la variazione di entropia per l'espansione isoterma reversibile e irreversibile (espansione libera) del gas ideale (pagina 235)
- ⇒ dimostrate che in un sistema isolato, un processo reversibile e uno irreversibile che partono dallo stesso stato iniziale non possono arrivare allo stesso stato finale (pagina 242)
- ⇒ elencate tutti i possibili modi di realizzare una data energia totale per un sistema di 3 particelle con livelli energetici equispaziati (pagina 245)
- ⇒ cos'è un microstato? (pagina 247)
- ⇒ qual'è la definizione statistica di entropia? (pagina 249)
- ⇒ ricavate la disuguaglianza di Clausius (pagina 253)

⇒ dimostrate con la disuguaglianza di Clausius che:

$$w_{irrev} \leq w_{rev}$$

(pagina 255)

⇒ verificate che il secondo principio prevede correttamente il verso dello scambio di calore fra un corpo caldo e uno freddo (pagina 259)

⇒ come si calcola la variazione di entropia per una transizione di stato reversibile? (pagina 261)

⇒ giustificate le disuguaglianze:

$$S_{solido} < S_{liquido} < S_{gas}$$

(pagina 262)

⇒ come si calcola la variazione di entropia per processi reversibili a V o P costanti? (pagina 264)

⇒ cosa dice il terzo principio della termodinamica e come si misurano le entropie assolute? (pagina 265)

⇒ perché l'entropia di qualsiasi sostanza a $T > 0$ è sempre positiva? (pagina 267)

⇒ definite l'energia libera di Helmholtz e mostrate che a T e V costanti e senza lavoro extra il criterio di spontaneità per un processo si può riformulare così:

$$dA \leq 0$$

(pagina 270)

- ⇒ spiegate come durante un processo spontaneo a T e V costanti e senza lavoro extra la funzione di Helmholtz del sistema diminuisce in modo monotono e raggiunge un minimo nello stato finale di equilibrio (pagina 272)
- ⇒ definite l'energia di Gibbs e mostrate che a T e P costanti e senza lavoro extra il criterio di spontaneità per un processo si può riformulare così:

$$dG \leq 0$$

(pagina 275)

- ⇒ spiegate come durante un processo spontaneo a T e P costanti e senza lavoro extra la funzione di Gibbs del sistema diminuisce in modo monotono e raggiunge un minimo nello stato finale di equilibrio (pagina 277)
- ⇒ come si ricava l'energia standard di Gibbs molare per una reazione? (pagina 280)
- ⇒ ricavate l'equazione fondamentale (pagina 283)
- ⇒ ricavate il differenziale dell'energia di Gibbs in funzione di pressione e temperatura (pagina 285)
- ⇒ ricavate e discutete le relazioni:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

⇒ con riferimento a solidi, liquidi e gas (pagina 286)
ricavate la relazione:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

(pagina 289)
⇒ ricavate la relazione:

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

(pagina 291)
⇒ ricavate la relazione:

$$\Delta G_m \approx V_m \Delta P$$

valida per fasi condensate. (pagina 292)
⇒ ricavate la relazione:

$$G_m(P) = G_m(P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

per il gas ideale (pagina 293)
⇒ cos'è la fugacità? come varia la fugacità in funzione della pressione? (pagina 293)
⇒ come si determina sperimentalmente il coefficiente di fugacità? (pagina 301)
⇒ cos'è un diagramma di stato? quali sono le regioni di stabilità delle fasi solida, liquida e gassosa? (pagina 306)

- ⇒ perché il limite di fase solido liquido è molto ripido? come si spiega (euristicamente) il segno della sua pendenza? (pagina 310)
- ⇒ descrivete la compressione isoterma di un gas e la transizione gas/liquido sul diagramma di stato (pagina 314)
- ⇒ descrivete il raffreddamento isobaro di un gas e la transizione gas/liquido sul diagramma di stato (pagina 314)
- ⇒ cos'è il punto triplo? (pagina 316)
- ⇒ cos'è il punto critico? descrivete come si potrebbe ottenere sperimentalmente una transizione alla fase supercritica (pagina 318)
- ⇒ spiegate in cosa consiste il processo dell'ebollizione (pagina 320)
- ⇒ utilizzando la dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura, spiegate in modo semplice perché all'aumentare della temperatura normalmente si verificano le transizioni:

solido \rightarrow liquido \rightarrow gas

(pagina 323)

- ⇒ spiegate in modo semplice perché all'aumentare della pressione:

la T di fusione aumenta se $V_{m,sol} < V_{m,liq}$
 la T di fusione diminuisce se $V_{m,sol} > V_{m,liq}$

(pagina 325)

- ⇒ dimostrate che per un sistema all'equilibrio, il potenziale chimico di un componente deve essere lo stesso in tutti i punti (pagina 329)
- ⇒ ricavate l'equazione di Clapeyron e discutete i limiti di fase basandovi su di essa (pagina 331)
- ⇒ come si può riscrivere l'equazione di Clapeyron per il limite di fase solido/liquido? (pagina 333)
- ⇒ come si può riscrivere l'equazione di Clapeyron per il limite di fase solido/liquido o liquido/gas (la cosiddetta equazione di Clausius–Clapeyron)? (pagina 334)
- ⇒ discutete la dipendenza di G dalla composizione per sistemi multicomponente (pagina 336)
- ⇒ come si definisce il potenziale chimico di un componente in un sistema multicomponente? qual'è il suo significato? (pagina 340)
- ⇒ dimostrate che:

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{n=1}^N \mu_i n_i$$

a T e P costanti.

(pagina 345)

- ⇒ dimostrate che il mescolamento di due gas ideali è sempre spontaneo (pagina 349)
- ⇒ ricavate il potenziale chimico per il componente i di una fase liquida (pagina 356)
- ⇒ enunciate le leggi di Raoult e di Henry e datene un'interpretazione fisica (pagina 360)

- ⇒ cos'è una soluzione ideale? come si può scrivere il potenziale chimico del componente di una soluzione ideale? (pagina 365)
- ⇒ dimostrate che il mescolamento di due liquidi che formano una soluzione ideale è sempre spontaneo (pagina 366)
- ⇒ cosa sono le proprietà colligative? qual'è la loro caratteristica specifica? (pagina 369)
- ⇒ ricavate la legge dell'abbassamento crioscopico (pagina 372)
- ⇒ ricavate la legge dell'innalzamento ebullioscopico (pagina 381)
- ⇒ ricavate la legge della pressione osmotica (pagina 383)
- ⇒ come si scrive il potenziale chimico di un componente che segue la legge di Henry? (pagina 392)
- ⇒ cos'è l'attività? come è definita l'attività per un componente che segue la legge di Raoult? e per un componente che segue la legge di Henry? (pagina 394)
- ⇒ come è definito il grado di avanzamento di una reazione? (pagina 399)
- ⇒ ricavate la relazione:

$$\Delta_R G \equiv \frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A$$

per la reazione:



e discutetene il significato (pagina 402)

- ⇒ ricavate la legge dell'azione di massa per la reazione:



quando A e B sono gas ideali (pagina 404)

- ⇒ discutete la relazione fra quoziente di reazione e costante di equilibrio (pagina 407)
- ⇒ ricavate la legge dell'azione di massa per il caso generale (pagina 411)
- ⇒ cosa dice il principio di Le Chatelier? (pagina 422)
- ⇒ discutete la risposta dell'equilibrio chimico a variazioni di concentrazione (pagina 423)
- ⇒ discutete la risposta dell'equilibrio chimico a variazioni di pressione (pagina 424)
- ⇒ discutete la risposta dell'equilibrio chimico a variazioni di temperatura (equazione di van't Hoff) (pagina 428)
- ⇒ cos'è un processo elementare? cos'è una reazione multistadio? cosa si intende per meccanismo di una reazione? cos'è un intermedio di reazione? (pagina 433)
- ⇒ come si definisce la velocità di una reazione elementare? (pagina 437)
- ⇒ come sono classificati i processi elementari? (pagina 445)
- ⇒ cos'è una legge cinetica? (pagina 448)

- ⇒ qual'è l'espressione della legge cinetica per processi elementari? (pagina 451)
- ⇒ cosa si intende per legge cinetica a ordini definiti? cos'è l'ordine di reazione? (pagina 453)
- ⇒ come varia la velocità di una reazione con la temperatura? (pagina 455)
- ⇒ come si possono ricavare sperimentalmente i parametri dell'equazione di Arrhenius? (pagina 457)
- ⇒ come si possono interpretare i parametri dell'equazione di Arrhenius? (pagina 457)
- ⇒ come viene giustificata l'equazione di Arrhenius con la teoria del complesso attivato? come è il grafico dell'energia in funzione della coordinata di reazione? a cosa corrisponde l'energia di attivazione su tale grafico? (pagina 461 e seguenti)
- ⇒ perché la validità della definizione di velocità data per processi elementari non è garantita per le reazioni multistadio? (pagina 469)
- ⇒ è possibile prevedere la legge cinetica dall'equazione chimica per una reazione multistadio? (pagina 470)
- ⇒ è possibile prevedere a tavolino se una reazione è elementare o multistadio? (pagina 470)
- ⇒ come si determina sperimentalmente la legge cinetica di una reazione? illustrate il metodo delle velocità iniziali con isolamento dei reagenti (pagina 473)
- ⇒ in cosa consiste l'integrazione di una legge cinetica? (pagina 478)

- ⇒ integrate una legge cinetica del primo ordine in assenza della reazione inversa (pagina 481)
- ⇒ come è definito il tempo di dimezzamento? ricavate il tempo di dimezzamento per una cinetica del primo ordine (pagina 484)
- ⇒ integrate una legge cinetica del secondo ordine rispetto ad un unico reagente e in assenza della reazione inversa (pagina 486)
- ⇒ ricavate il tempo di dimezzamento per una cinetica del secondo ordine (pagina 489)
- ⇒ come procede normalmente lo studio cinetico sperimentale di una reazione? (pagina 493)
- ⇒ in cosa consiste l'analisi cinetica di un meccanismo di reazione? (pagina 495)
- ⇒ impostate l'analisi del meccanismo di una reazione reversibile del primo ordine (pagina 497)
- ⇒ impostate l'analisi del meccanismo di una reazione che consiste in due stadi consecutivi irreversibili (pagina 506)
- ⇒ impostate l'analisi del meccanismo di una reazione che consiste in due stadi consecutivi di cui il primo reversibile (pagina 509)
- ⇒ quali sono le principali approssimazioni utilizzabili nell'analisi dei meccanismi di reazione?(pagina 512)
- ⇒ illustrate l'approssimazione dello stadio lento (pagina 513)
- ⇒ illustrate l'approssimazione del pre-equilibrio (pagina 519)

- ⇒ illustrate l'approssimazione dello stato stazionario (pagina 525)
- ⇒ illustrate il meccanismo di Lindemann e Hinshelwood (pagina 532)