Chimica fisica

a.a 2014 – 2015

Prof: Diego La Mendola

master copy COPISTERIA 050/8312126 328/9837745

C.d.L.M in chimica e tecnologie farmaceutiche

Indice

Introduzione ..... pag. 4
I sistemi termodinamici ..... pag. 4
Forme di energia ..... pag. 4
- Energia cinetica
- Energia potenziale
Calore e lavoro
Sistema e ambiente
Grandezze di stato o variabili di stato ..... pag. 5
- Relazione tra le variabili
Unità di misura dell'energia
Trasformazioni di un sistema termodinamico
Convenzione dei segni
Principio zero della termodinamica ..... pag. 7
- *Flusso di calore ed equilibrio termico*
- *Principio zero della termodinamica*
- *Scale termometriche*
Primo principio della termodinamica ..... pag. 8
Energia interna U
Calorimetria
Termodinamica
Equivalenza meccanica di lavoro ed energia
Primo principio della termodinamica
Lavoro termodinamico ..... pag. 10
- Lavoro di espansione o lavoro PV
- Lavoro associato all'espirazione
- Lavoro di espansione
- Reazioni a volume e pressione costante
Processi reversibili e irreversibili ..... pag. 12
- Reversibilità termodinamica
Capacità termica ..... pag. 13
Capacità termica a volume costante
Entalpia ..... pag. 14
- Cambiamenti di calore a pressione costante
- La relazione tra ΔH e ΔU
Capacità termica a pressione costante
Relazione tra cp e cv
Energia termica ..... pag. 16
- Teorema dell'equipartizione
- Riassumendo: come le molecole portano l'energia
Capacità termica di liquidi e solidi
Trasformazioni fondamentali dei gas perfetti ..... pag. 20
- Processi isotermici
- Processi adiabatici

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Termochimica.....pag. 21
Reazioni ed energia
Entalpie standard di reazione.....pag. 21
- Reazioni esotermiche
- Reazioni endotermiche
Entalpia di formazione standard di reazione ΔH^0_f
Legge di Hess.....pag. 22
- Entalpie standard di reazione
Legge di Kirchhoff
Cambiamenti di fase
Spontaneità di reazione e direzione delle trasformazioni termodinamiche
Entropia.....pag. 23
- Entropia delle transizioni di fase
- Entropia di mescolamento
- Entropia di reazione
- Spontaneità e il segno di ΔS
- Dipendenza di S dalla temperatura
- Relazione tra S e capacità termica
- Definizione microscopica di entropia
- Entropia e probabilità: definizione della termodinamica statistica
- Stati microscopici di un sistema termodinamico
- Espansione isotermica di un gas ideale da V1 a V2
- Espansione isotermica reversibile di un gas ideale
- Espansione isotermica irreversibile di un gas ideale
Seconda legge della termodinamica.....pag. 26
- La diseguaglianza di Clausius e la seconda legge della termodinamica: Il verso di una trasformazione spontanea
- Seconda legge della termodinamica
- Entropia: definizione della termodinamica classica
- Ciclo di Carnot
- Rendimento di una macchina termica
- La funzione si stato entropia
Secondo principio della termodinamica: spontaneità di un processo.....pag. 29
- Effetto di temperatura, concentrazione e volume sull'entropia
La terza legge della termodinamica.....pag. 30
Energia libera di Gibbs.....pag. 30
- Energia libera di Gibbs e reazioni chimiche
- Energia libera di Gibbs molare standard di formazione ($\Delta G_{f,m}^0$)
Energia libera di Helmhotz.....pag. 31
- Significato fisico delle funzioni di Helmhotz e di Gibbs: il lavoro massimo
- Energia libera ed equilibrio
- Effetto della pressione e temperatura sull'energia libera di Gibbs
- Il cambiamento di G durante il movimento di gas

Introduzione:

La chimica fisica applica i metodi della fisica a problemi chimici, e quindi si occupa dei principi fisici che sottendono la chimica; inoltre offre le basi per tutte le branche della chimica. Per fare tutto ciò si basa su: termodinamica e meccanica quantistica.
Lo studio del mondo intorno a noi è oggetto di studio della chimica fisica:
- Cinetica, energetica delle reazioni chimiche
- Spettroscopia
- Elettrochimica
- Teoria del legame chimico, equilibri di fase
- Teoria dell'adsorbimento.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

I sistemi termodinamici:

Forme di energia:

• ***Energia cinetica:*** è associata al moto di un oggetto: un corpo di massa "m" che si muove di velocità "v" possiede energia cinetica $\boxed{E_c = \frac{1}{2} mv^2}$



Traslazionale



Rotazionale



Vibrazionale

L'energia cinetica totale è la somma di tre energie:
- ***Traslazionale*** (spostamento);
- ***Rotazionale*** (rotazione su sé stesso)
- ***Vibrazionale*** (oscillazione o variazione della distanza tra atomi);

$\boxed{E_{c\ totale} = E_{c\ traslazionale} + E_{c\ rotazionale} + E_{c\ vibrazionale}}$

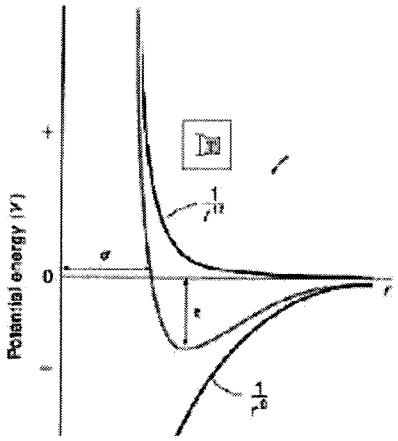
- ***Traslazione:*** riguarda il moto di un oggetto considerato come un'unità completa.
Nei solidi e nei liquidi i moti traslazionali coprono distanze estremamente piccole rispetto alle dimensioni delle stesse molecole. Nei gas, le molecole coprono distanze pari a diverse centinaia di diametri molecolari tra le collisioni.
- ***Vibrazione:*** il legame chimico può essere considerato come una specie di molla con una caratteristica frequenza naturale di vibrazione → KE_{vib}.
- ***Rotazione:*** attorno all'asse principale → KE_{rot}.

• ***Energia potenziale:***

È l'energia che un sistema ha in virtù della sua posizione in un campo di forza, gravitazionale, elettrico o magnetico. $\boxed{E_p = mgh}$

È legata alla posizione reciproca della particelle cariche che compongono atomi, molecole e ioni. Tutte le sostanze sono costituite da atomi ovvero da nuclei carichi positivamente, circondati da elettroni carichi negativamente.
L'energia potenziale totale è la somma delle repulsioni tra cariche simili e delle attrazioni tra elettroni e nuclei:

$$\boxed{E_{p\ totale} = E_{p\ elettrone-elettrone} + E_{p\ nucleo-nucleo} + E_{p\ nucleo-elettrone}}.$$



L'energia potenziale di una molecola dipende dalle posizioni relative medie nel tempo dei nuclei e degli elettroni che la costituiscono. Questa dipendenza è espressa dalla curva di energia potenziale, che descrive il legame chimico tra due atomi.

Calore e lavoro:

- Il ***calore*** è l'energia che si trasmette spontaneamente da un corpo più caldo ad uno pi freddo facendo aumentare la temperatura di quest'ultimo;
- Il ***lavoro*** è l'energia prodotta quando una forza agisce nello spazio.

L'interdipendenza tra queste due forme di energia viene chiarita dalla *termodinamica* che si basa su due principi: il primo stabilisce che esiste un'equivalenza tra calore e lavoro; il secondo stabilisce che non è possibile trasformare integralmente il calore in lavoro.

Sistema e ambiente:

Un ***sistema termodinamico*** è quella parte dell'universo che è oggetto della nostra attenzione. Si definiscono ***"sistemi chimici"*** le sostanze (reagenti e prodotti) che partecipano alle trasformazioni fisiche e chimiche della materia.
Tutto ciò che circonda il sistema viene definito ***"ambiente"***. Il sistema e l'ambiente sono separati mediante delle pareti e assieme costituiscono l'universo.

Il sistemi termodinamici vengono classificati in:

1. Sistemi aperti scambiano con l'ambiente sia materia che energia. Le pareti sono quindi permeabili, mobili e diatermiche (consentono scambio di calore).
2. Sistemi chiusi scambiano con l'ambiente energia ma non materia, quindi la loro massa è costante nel tempo.
3. Sistemi adiabatici scambiano con l'ambiente solo energia sotto forma di lavoro, sono un esempio particolare dei sistemi chiusi e le pareti sono quindi impermeabili, mobili e adiabatiche.
4. Sistemi isolati non scambiano con l'ambiente né materia né energia, le pareti sono impermeabili, rigide e adiabatiche.

Grandezze di stato o variabili di stato:

Lo stato di un sistema è noto quando si conoscono i valori assunti in quello stato dalle ***variabili di stato***, tre grandezze fisiche: ***pressione, temperatura assoluta e volume.***
Una ***variabile*** è un parametro sperimentale che possiamo cambiare per fare avvenire un cambiamento o una trasformazione; inoltre il valore delle variabili di stato ci permette di individuare un solo stato del sistema.
La chimica fisica studia le reazioni tra le variabili che si classificano in: ***variabili osservate*** e ***variabili controllate***. Si varia la grandezza della variabile controllata e si osserva la risposta della variabile osservata.

• Relazione tra le variabili:

Per poter collegare una variabile ad un'altra dobbiamo avere un algoritmo matematico che ne permetta la relazione. La relazione tra variabile controllata e