



Termodinamica  
Chimica

Energia



C. A. Mattia 2010

Principi di conservazione



- Molte leggi naturali sono espresse sotto forma di principio di conservazione.
- Alcuni di questi principi erano già noti agli scienziati del '700.
  - Conservazione del momento o quantità di moto.
  - Conservazione del momento angolare.
  - Conservazione dell'energia (in alcuni casi  $E_{pot} + E_{kin} = \text{costante}$ ).



La meccanica newtoniana prevede che per i sistemi conservativi l'energia totale, somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica, rimanga costante.

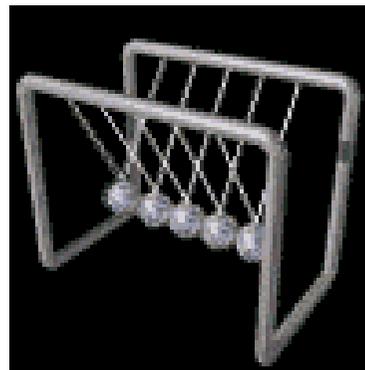
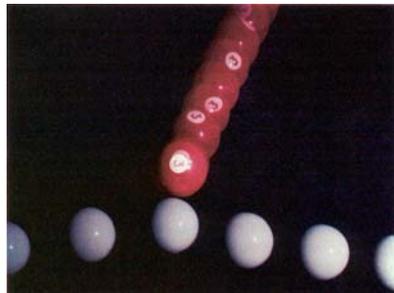
C. A. Mattia 2010

Conservazione del momento lineare



In un urto elastico, il momento totale si conserva

$$\vec{p} = m\vec{v} = \text{costante}$$

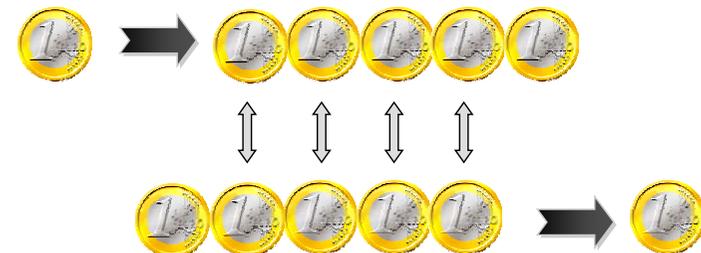


C. A. Mattia 2010

Quiz



Cosa succede alle monete dopo l'urto?



C. A. Mattia 2010

## Conservazione del momento angolare



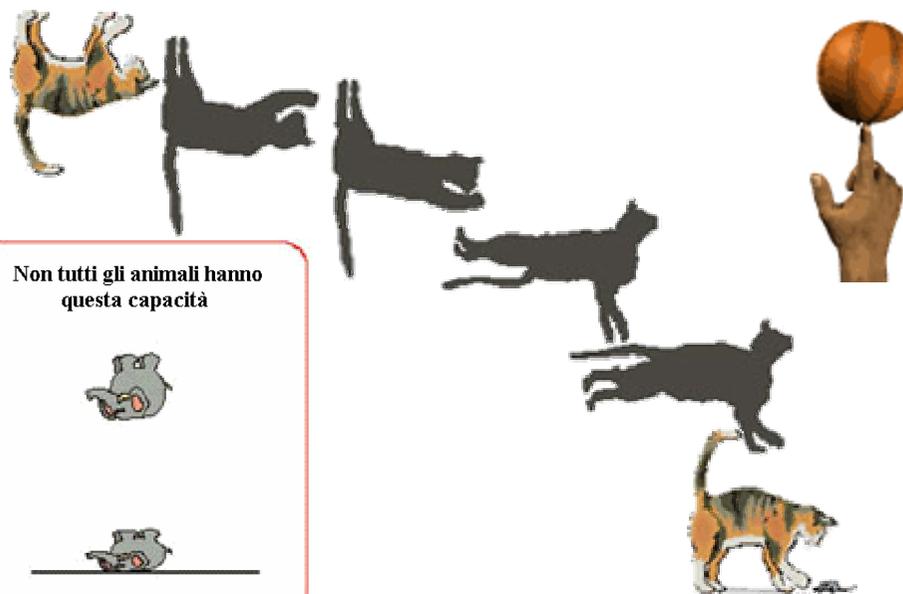
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \text{costante}$$



C. A. Mattia 2010

5

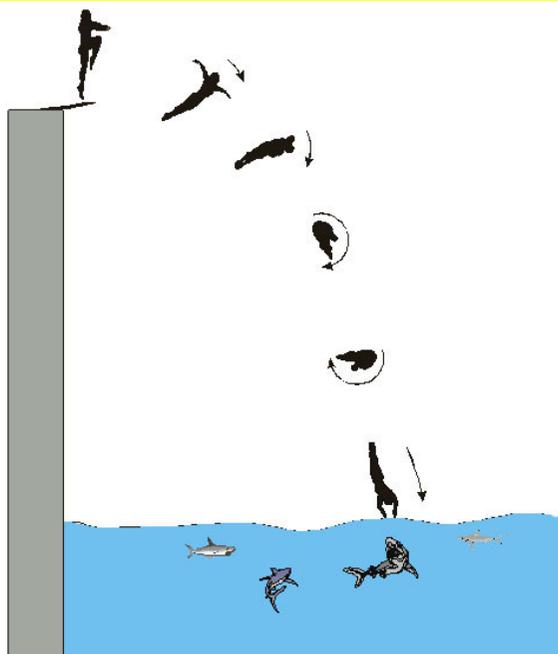
## Conservazione del momento angolare



C. A. Mattia 2010

6

## Conservazione del momento angolare



C. A. Mattia 2010

7

## Altri principi di conservazione



- Vi sono altri principi di conservazione
  - Massa
  - Carica elettrica
  - Parità
  - Invarianza temporale
  - Numero barionico
  - Coniugazione di carica
  - ...e altri ancora più esoterici.
- La Chimica è fondata sui principi di conservazione della massa e dell'energia.

C. A. Mattia 2010

8

# La materia



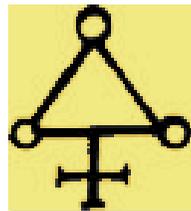
- Nel 17<sup>mo</sup> secolo vi era ancora molta confusione su cosa fosse la **materia**.



Georg Ernst Stahl, Onoldo Francus, Med. Doct. h. b. Prof. Publ. Ord. Hall. ...

Georg Ernst Stahl (1659-1734)

Johann Becher e Georg Stahl, medici tedeschi professori universitari, fondarono la teoria del Flogisto (dal greco 'bruciare')

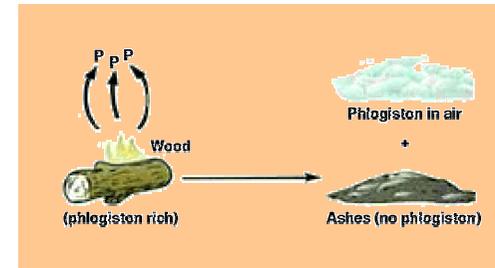


Simbolo del Flogisto

# Il flogisto



- La materia è costituita da due componenti: il **flogisto** e la **cenere**.
- Bruciando, il flogisto si libera nell'aria, lasciando solamente la cenere.



L'aria "flogistificata" non riesce più a supportare la combustione.

# La teoria del flogisto



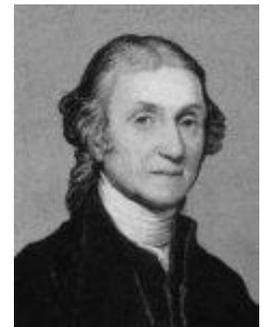
- **Fatti spiegati dalla teoria del flogisto**
  - ✓ I combustibili perdono peso bruciando, perché perdono flogisto.
  - ✓ La combustione cessa quando tutto il flogisto è fuoriuscito dalla sostanza e ha saturato l'aria.
  - ✓ Il carbone lascia pochissimo residuo perché è flogisto quasi puro
  - ✓ Un topolino muore se chiuso in un ambiente sigillato perché l'aria si satura di flogisto.
  - ✓ Alcune 'calci metalliche', scaldate con carbone si ritrasformano in metallo perché il carbone cede il flogisto.



# Problemi della teoria del flogisto



- Tuttavia, alcune sostanze aumentano di peso dopo essere state bruciate (il magnesio ad esempio)!
- Oggi noi sappiamo che la combustione è dovuta al processo di ossidazione.
- Joseph Priestly scopre l'ossigeno nel 1774, ma non crede alla teoria dell'ossidazione. Chiamava l'ossigeno aria deflogistificata.



Joseph Priestly

- Noi ora sappiamo che l'ossigeno si combina con il materiale formando l'ossido.

## Conservazione della massa



Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) e sua moglie

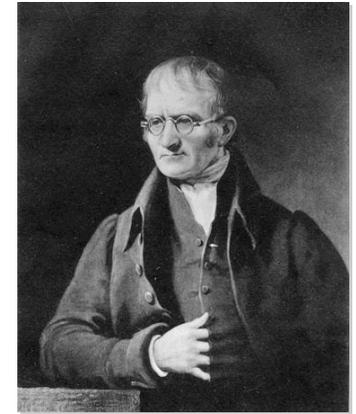
- Antoine Lavoisier mostra come la combustione non è una perdita di flogisto, ma una reazione chimica con l'ossigeno.
- **Enuncia il principio di conservazione della massa:** La materia non viene né creata né distrutta, ma cambia solamente forma.

## Conservazione della massa



**La Materia è composta da atomi che non possono essere né creati né distrutti.**

**John Dalton**  
(1766-1844)



## Altre "spiegazioni"

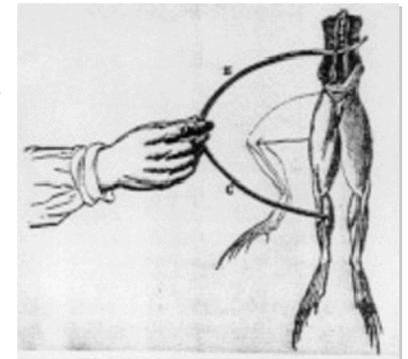


- L'elettricità è generata dal flusso di due fluidi, chiamati 'vetroso' e 'resinoso'.
- Il magnetismo è generato dal flusso di due altri fluidi, chiamati 'australe' e 'boreale'.
- Il Calore invece era il flusso di un singolo fluido, chiamato 'calorico'.

## Le nuove forme di energia



- Nel diciottesimo secolo, il medico italiano **Luigi Galvani** (1737-1798) scoprì che un conduttore bimetallico caricato elettricamente poteva far muovere le zampe di rane morte.
- Si pensò che l'elettricità scorresse dentro ogni essere vivente.
- Il romanzo **Frankenstein**, di Mary Shelley (1797-1851) è basato su queste teorie.



## Le nuove forme di energia



- nel 1791, Galvani attribuì ai tessuti animali la capacità di produrre elettricità.
- Alessandro Volta (1745-1827), fisico comasco, riconobbe che "l'effetto Galvanico", il movimento delle zampette di rana, era da ricondurre al passaggio della corrente nei tessuti animali, incapaci di produrre elettricità.
- Nel 1800, Volta costruì la prima pila, denominata *voltaica* in suo onore. Quest'apparato era in grado di produrre *chimicamente* corrente elettrica.



## Le nuove forme di energia



- Michael Faraday (1791-1867) scoprì che il passaggio di elettricità in una soluzione poteva indurre delle reazioni chimiche.
- Hans Christian Ørsted (1777-1851) scoprì che la corrente elettrica poteva generare un campo magnetico.
- Thomas Seebeck osservò che anche il calore poteva venire convertito in elettricità, scoprendo *l'effetto termoelettrico*.

## L'energia



- Tutti questi fenomeni mostravano chiaramente come elettricità, magnetismo, calore e reazioni chimiche erano strettamente correlati.
- Poteva il principio della conservazione della somma di energia cinetica e potenziale, valere anche per altre forme di energia?
- Cominciò a poco a poco a farsi strada l'idea che la moltitudine di fenomeni osservati potevano essere visti come la trasformazione di un'unica entità che cambiava solamente forma: l'energia.

## La natura del calore



- Per lungo tempo calore e temperatura furono confusi.
- Ora noi sappiamo che:
  - il calore è una forma di energia;
  - deriva all'incessante movimento degli atomi e delle molecole di cui sono composti i vari oggetti.
  - Essendo una particolare forma di energia, non si conserva, così come non si conservano le altre forme di energia.

## La natura del calore



- L'idea che il calore e il lavoro fossero interconvertibili si sviluppò piano piano nel corso dei secoli, ma con un cammino ben lungi dall'essere lineare e semplice come spesso viene presentato sui libri di testo.
- Se si accostano le mani leggermente e le si sfregano lentamente, non si avverte nulla.
- Se si prova a premerle una contro l'altra con forza e a sfregarle vigorosamente le mani si scaldano.
- Da dove arriva il calore?

## Sir Francis Bacon e il calore



Francis Bacon (1561-1626)  
Nato nel 1561 da una potente famiglia alla corte della Regina Elisabetta I di Inghilterra.

- Nel 1620 Bacon ebbe l'intuizione che il calore era nient'altro che "movimento, rapida e vigorosa agitazione delle particelle di cui è composta la materia"
- Morì di bronchite sperimentando l'idea che il freddo potesse prevenire la putrefazione della carne e permetterne la sua conservazione.
- La sua teoria del calore venne dimenticata.

## La teoria del calorico

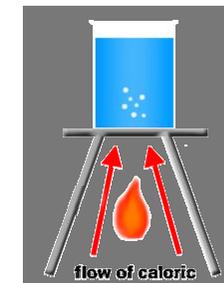


- L'opinione prevalente (Lavoisier, Fourier, Laplace e Poisson), era che il calore fosse una sorta di **fluido misterioso**, il **calorico**, che fluiva in ogni sostanza e spontaneamente passava da un corpo caldo ad un corpo freddo.
- La **teoria del calorico** assegnava a questo fluido strane proprietà. Prima di tutto non aveva peso: scaldare un certa quantità di ferro non portava ad un aumento del suo peso; però occupava spazio. I corpi, infatti, aumentavano di volume se riscaldati.
- Nonostante i numerosi tentativi, il calorico sfuggiva ad ogni sforzo per essere isolato e investigato direttamente. Veniva sempre più messa in evidenza, sia sperimentalmente che teoricamente, l'infondatezza della teoria del calorico.

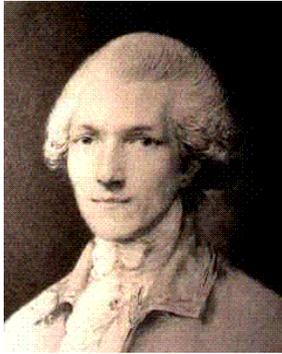
## La teoria del calorico



- I corpi caldi contengono più calorico del corpi freddi.
- Mettendo a contatto un corpo caldo con un corpo freddo, il calorico fluisce dal corpo caldo a quello freddo.



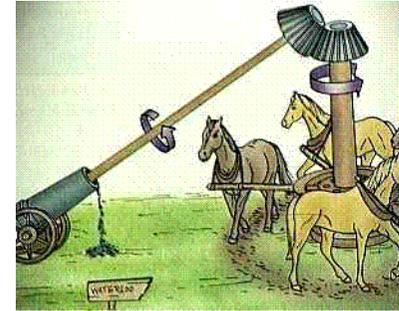
## La teoria del calorico



Benjamin Thompson (1754-1814) nato nella colonia del Massachusetts. Trasferitosi in Europa, lavorò al servizio del Duca di Baviera. Fu nominato "Conte del Sacro Romano Impero", e scelse di chiamarsi "Conte Rumford"

- Benjamin Thompson, Conte Rumford, supervisionava la fabbricazione di cannoni.
- Il corpo di un cannone veniva fabbricato a partire da un cilindro di metallo, in cui veniva prodotto meccanicamente un foro del diametro desiderato.
- L'attrito meccanico generava moltissimo calore.

## Il conte Rumford



- La teoria del calorico sosteneva che, la polvere di metallo doveva "contenere" meno calorico del blocco di metallo originale. Durante la lavorazione del cannone, il calorico non poteva più essere immagazzinato nella polvere metallica, e veniva disperso sotto forma di calore.
- Thompson immerse un blocco metallico in acqua, e dimostrò che era necessaria la stessa quantità di calore per innalzare di un grado la polvere metallica generata, oppure un blocco di metallo dello stesso peso. La polvere metallica non era meno capace di immagazzinare calore rispetto al pezzo di metallo non polverizzato. Il calore prodotto proveniva semplicemente dal lavoro meccanico compiuto per forare il cannone.

## Il calorico

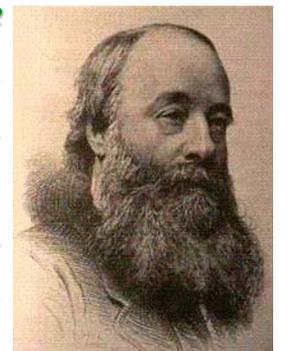


- Il calore quindi non era una sostanza.
- Le idee sbagliate però sono dure a morire, e la teoria del calorico sopravvisse ancora per molti anni.
- Ancora oggi, nel linguaggio comune, sono presenti dei "resti linguistici" di quella teoria. Infatti si parla di calore che "entra" ed "esce" dai corpi, o dalle finestre aperte. L'uso della *caloria* (cal) come unità di energia è una vestigia di quel passato.

## James Prescott Joule



- Il riconoscimento e l'enunciazione del principio universale della conservazione dell'energia è dovuto principalmente a James Prescott Joule (1818-1889), birraio e appassionato di scienza.
- In suo onore oggi usiamo il *joule* come unità di misura del lavoro e dell'energia del SI (Sistema Internazionale). Tuttavia in alcuni campi sono ancora utilizzate le *calorie*, ad esempio nelle etichette dei cibi.





*“I fenomeni della natura, siano essi meccanici, chimici o vitali (biologici), consistono quasi interamente nella continua conversione di attrazione nello spazio (energia potenziale), forza vitale (energia cinetica) e calore, uno nell’altro. Questo è il modo in cui l’ordine viene mantenuto nell’universo: nulla è sbilanciato, nulla viene perso, ma l’intero meccanismo, per quanto complicato, lavora incessantemente e armoniosamente. E sebbene, come nella terribile profezia di Ezechiele, “ruote potranno incastrarsi in altre ruote”, e ogni cosa possa apparire complicata e implicata nell’apparente confusione e nella varietà quasi senza fine di cause, effetti, conversioni e arrangiamenti, tuttavia la più perfetta regolarità viene preservata. Il tutto governato dal volere superiore di Dio”*



- Julius Robert von Mayer fu il primo a enunciare esplicitamente il principio di conservazione dell'energia.

Le varie forme di energia (chimica, elettrica, magnetica, meccanica, calore) si possono trasformare una nell'altra, ma l'energia totale rimane costante.



Julius Robert von Mayer (1814-1878)



- Oggi i due principi fondamentali di conservazione sono stati riuniti in un unico principio: la conservazione della massa-energia

$$E = mc^2$$



Albert Einstein (1879-1955)



L'energia è, grossolanamente, la capacità di compiere un lavoro.

Un lavoro è una forza moltiplicata per uno spostamento.

## Energia cinetica



- l'energia cinetica è dovuta al moto di un corpo.

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$



## Energia potenziale



- l'energia potenziale è dovuta alla posizione di un corpo in un campo di forze.

$$E = mgh$$

- Altri campi di forze generano diverse funzioni di energia potenziale.



## Unità di misura dell'energia



- L'unità di misura del sistema SI è il **Joule**.
- $1,00 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1,00 \text{ Joule (J)}$
- In alcune discipline si usano ancora le calorie:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J.}$$

## Il lavoro

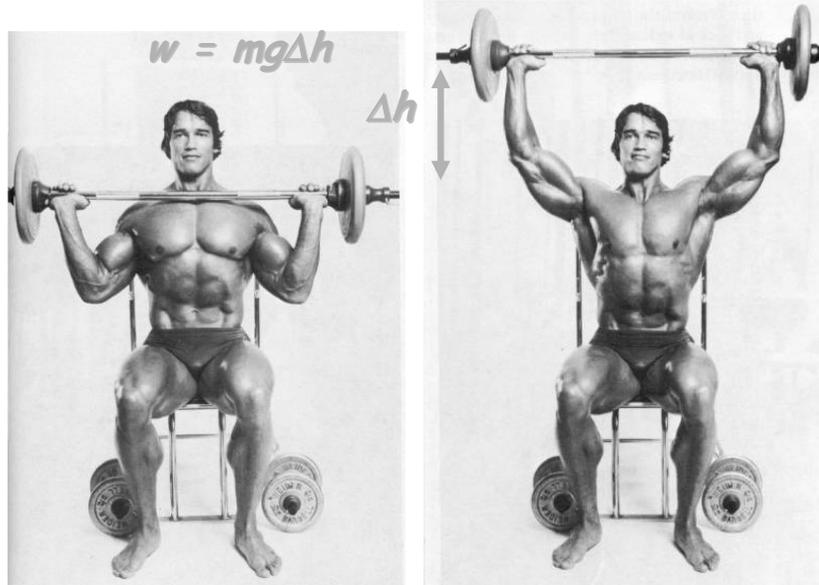


- Consideriamo un sistema con delle forze non bilanciate.



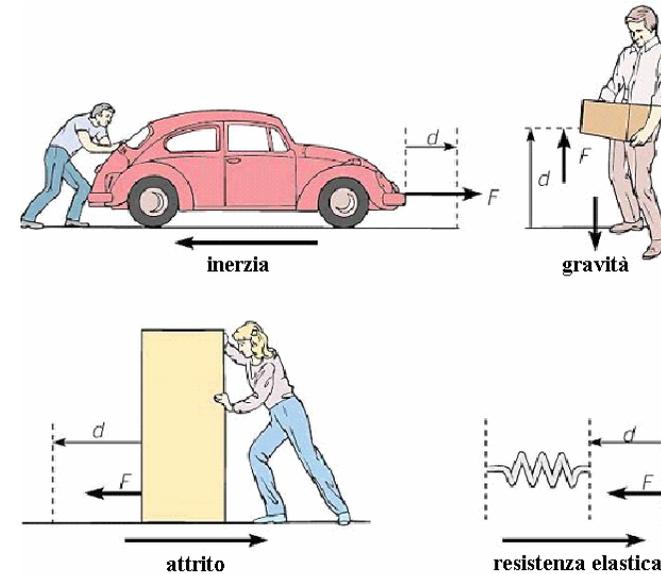
- Queste forze causano uno spostamento: viene compiuto un **lavoro**.

# Lavoro = forza · spostamento



**Non si compie lavoro se si mantiene il peso sopra la testa.**

# Tipi di lavoro meccanico



# Lavoro



- Il lavoro è una forza per uno spostamento

$$w = F\Delta x$$

- Tuttavia, se la forza non è costante, si considera il lavoro infinitesimo

$$dw = Fdx$$

$$w = \int_{x_1}^{x_2} Fdx$$

# Vari tipi di lavoro



- Con il progredire delle conoscenze scientifiche, altri tipi di lavoro si sono aggiunti al lavoro meccanico. Ad esempio il lavoro elettrico, o magnetico, in cui, apparentemente non vi è un movimento macroscopico.
- Tuttavia è sempre possibile, almeno concettualmente, trasformare tutte le varietà di lavoro in lavoro meccanico. Anche l'espansione (o compressione) di un gas in un cilindro può essere convertita in lavoro utile per sollevare un peso.
- È per questo motivo che, parlando di "lavoro", possiamo limitarci a considerare il lavoro meccanico compiuto da un gas.



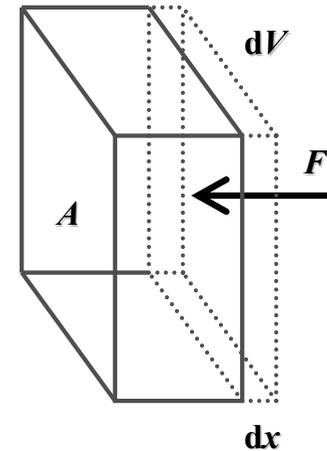
■ **Sistema:** parte dell'universo che siamo interessati a studiare.

■ **Ambiente:** tutto il resto.

Universo = sistema + ambiente



■ Se un gas si espande contro una forza  $F$  per una distanza  $dx$ , il lavoro compiuto è  $-Fdx$ .



○  $dw = -Fdx = -pAdx = -pdV$

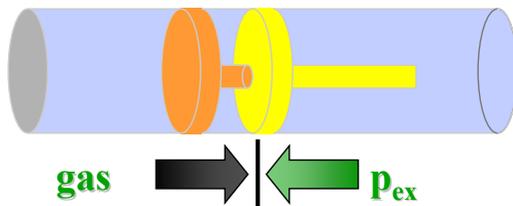
○ In forma integrale

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$



$$dw = -p_{ex}dV$$

Il segno negativo indica che, quando il sistema lavora contro una forza esterna, la sua energia interna diminuisce

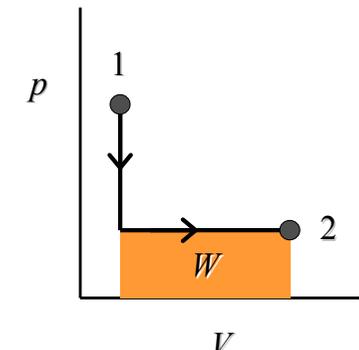
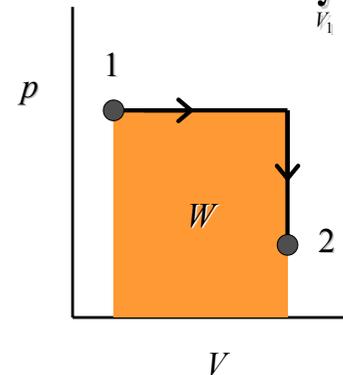


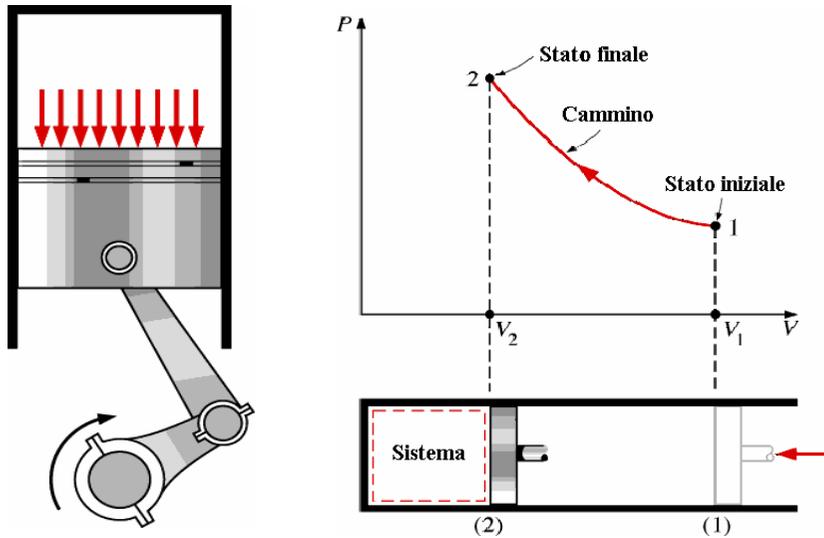
È la pressione **esterna** che determina il lavoro, **non** quella interna.



1. Rappresenta un'area nel piano  $pV$  (in modulo)
2. Dipende dal cammino

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\text{Area sotto la curva}$$





- Una **funzione di stato** è una proprietà del sistema che dipende solamente dallo stato in considerazione, e non dalla natura del processo (**cammino**) attraverso il quale il sistema è arrivato allo stato attuale.
- Un banale esempio di funzione di stato è l'altezza.

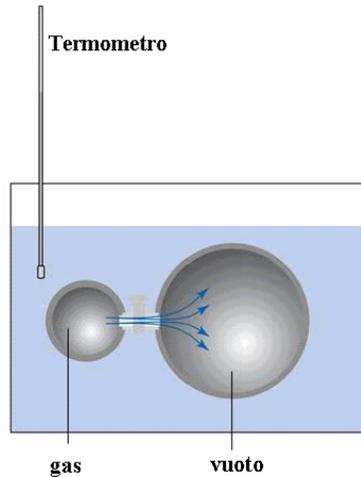


- Il lavoro compiuto **dipende dal cammino**.
- L'altezza finale **non dipende dal cammino**.
- Il tempo trascorso **dipende dal cammino**.



- Il lavoro compiuto dipende dal cammino percorso (cioè, dal tipo di processo)
- Calcoliamo ora il lavoro eseguito per alcuni processi semplici:
  - Espansione libera nel vuoto;
  - Espansione a pressione costante (processo isobaro);
  - Processo a volume costante (isocoro);
  - Espansione isoterma reversibile di un gas ideale.

## Espansione di un gas nel vuoto



- Consideriamo un gas che si espande nel vuoto.

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV$$

- Nel vuoto  $p_{ex} = 0$  quindi  $w = 0$

Il gas **non** compie lavoro espandendosi nel vuoto.

## Espansione a pressione costante

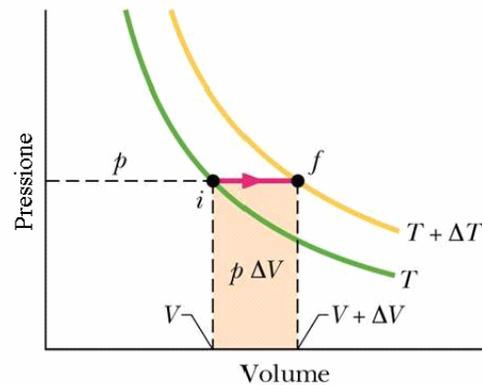
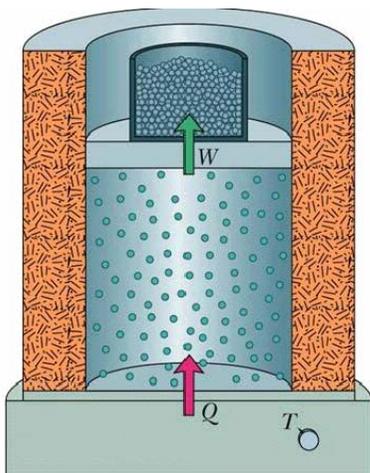


- Consideriamo ora un sistema che si espande contro una pressione che rimane costante (ad esempio la pressione atmosferica).

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = - p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = - p_{ex} (V_f - V_i)$$

$$w = - p_{ex} \Delta V$$

## Processo isobaro



## Processo isocoro

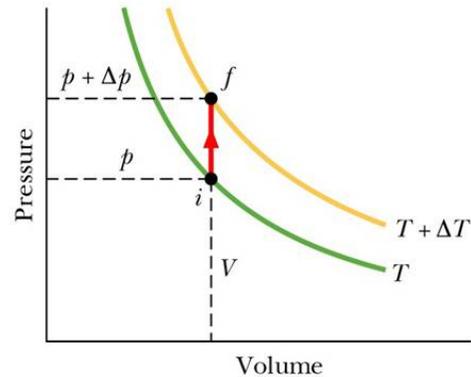
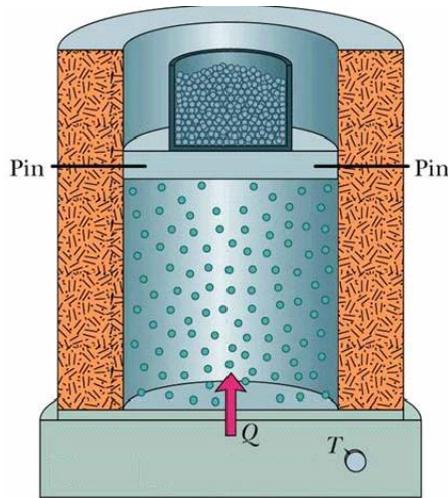


- Consideriamo un sistema che subisce un processo isocoro, cioè non cambia di volume.

$$w = - \int_{V_i}^{V_i} p_{ex} dV = 0$$

- Poichè il volume non cambia, non viene compiuto nessun lavoro.

## Processo isocoro



## Processi reversibili



- Un processo **reversibile** è un processo che può essere "invertito" con un cambiamento infinitesimo di una variabile.
- Il sistema è, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente.
- È una idealizzazione. **Non esiste in realtà.**
- È necessario introdurre il concetto astratto di **processo reversibile** perché la termodinamica classica dell'equilibrio, non utilizza la variabile tempo.

## Processi reversibili



- **Non vi sono forze dissipative.**
  - Non vi è attrito.
  - Non vi sono forze non bilanciate (processo quasi-statico).
- Non vi sono processi chimici o trasferimenti macroscopici di calore.
- **Richiedono un tempo infinito.**
- **Sono astrazioni teoriche.**
- **I processi reversibili generano il massimo lavoro.**

## Processi irreversibili



- **Sono presenti forze dissipative o forze non bilanciate (espansione libera, ad esempio).**
- Vi è un trasferimento di calore tra corpi con una differenza finita di temperatura.
- **Irreversibilità chimica.**
- Richiede un tempo **finito.**
- **Tutti i processi spontanei sono irreversibili.**

# Espansione reversibile



- Nel caso di un gas in espansione, il processo è reversibile se, istante per istante, la pressione esterna è uguale alla pressione interna, e quindi il sistema è in equilibrio.

$$p = p_{ex}$$

- Quindi l'espressione del lavoro per un gas ideale diventa

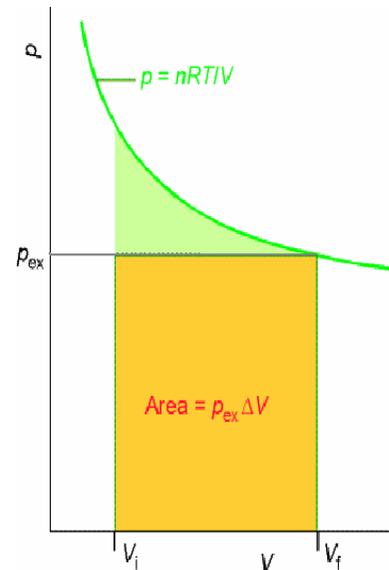
$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV$$

# Espansione isoterma reversibile



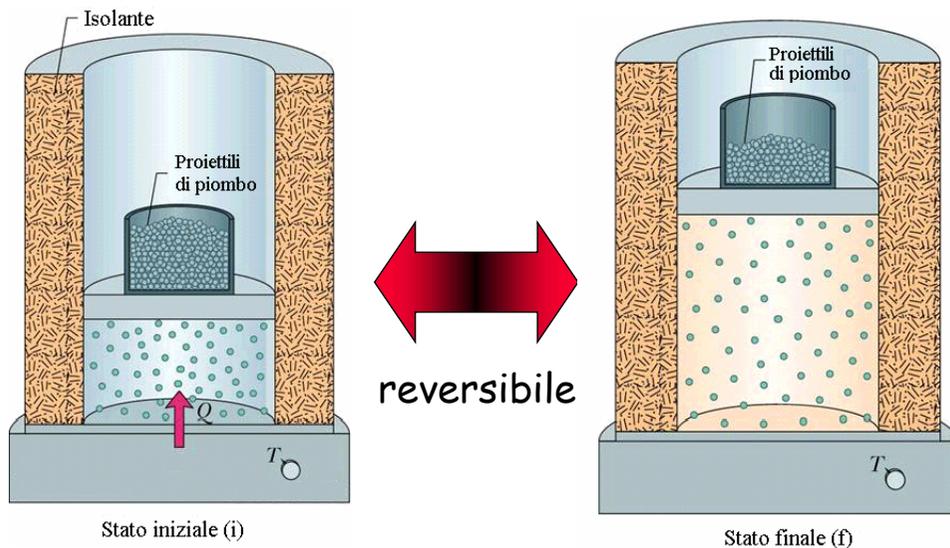
- Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile da  $V_i$  a  $V_f$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



- Se il gas si espande in modo irreversibile, il lavoro compiuto è  $w = -p_{ex} \Delta V$
- Il lavoro reversibile è maggiore del lavoro irreversibile (vero in generale).

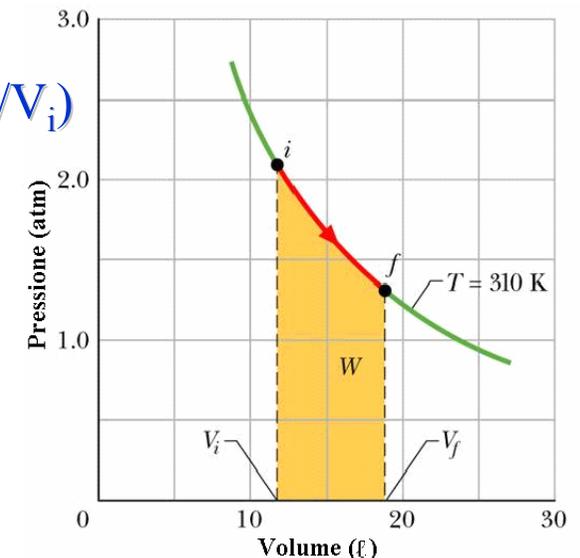
# Processo isoterma reversibile



# Lavoro isoterma reversibile



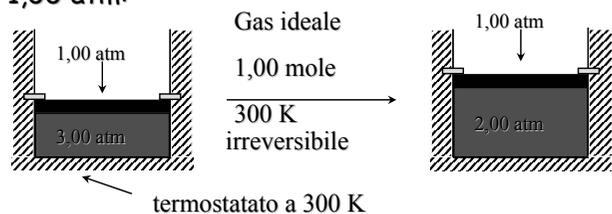
$$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$$



## Espansione isoterma irreversibile



Consideriamo una espansione isoterma irreversibile di una mole di gas ideale da 3,00 atm a 2,00 atm a 300 K contro una pressione costante di 1,00 atm:



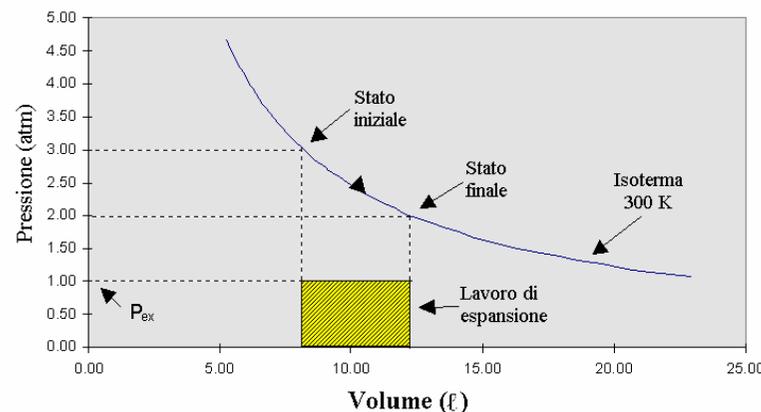
Il Lavoro fatto dal gas è  $w = -P_{\text{ext}} [V_2 - V_1]$

Calcoliamo il volume dall'equazione di stato dei gas ideali

$$w = -P_{\text{ext}} [nRT/P_2 - nRT/P_1] = -nRT P_{\text{ext}} [1/P_2 - 1/P_1] =$$

$$= - (1,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol K})(300 \text{ K})[1/2,00 \text{ atm} - 1/3,00 \text{ atm}] = - 416 \text{ J}$$

## Espansione isoterma irreversibile

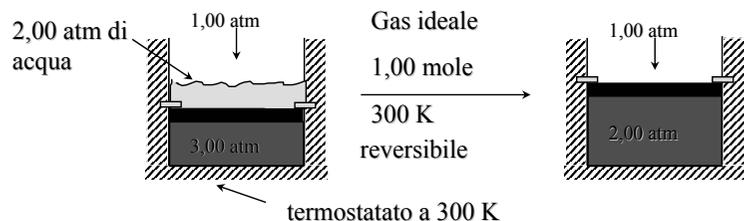


Il lavoro di espansione, in modulo, è pari all'area gialla nel piano pV.

## Espansione isoterma reversibile



Consideriamo la stessa espansione di prima, ma aggiungiamo acqua sul pistone in modo da generare 2,00 atm di pressione, oltre alla pressione atmosferica. Inizialmente il sistema è in equilibrio e non si muove. In seguito le molecole di acqua evaporano ad una ad una, creando una differenza (quasi) infinitesima di pressione che causa una espansione infinitesima. A mano a mano che l'acqua evapora, il gas si espande sino a raggiungere la pressione di 2,00 atm:



La pressione del gas cambia durante l'espansione, ed è uguale alla pressione esterna in ogni punto del cammino.

## Espansione isoterma reversibile



Il lavoro infinitesimo compiuto è:  
 $dw = -pdV = -nRT/V dV$

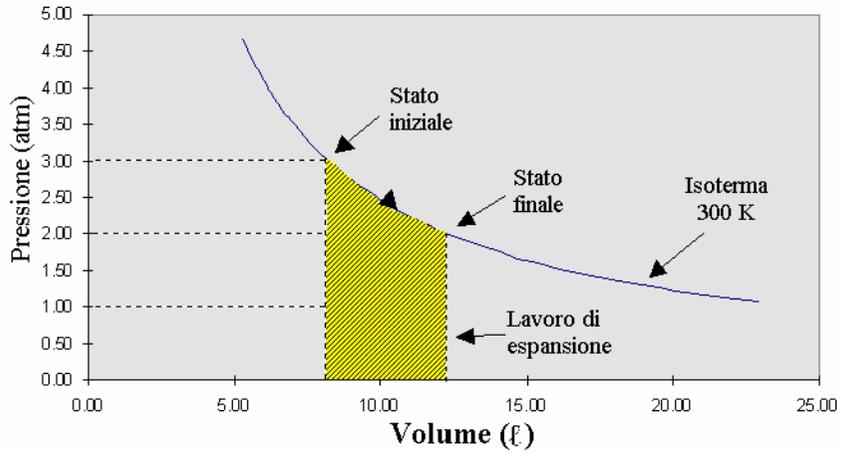
Integrando l'espressione precedente

$$w = -nRT \ln (V_2/V_1) = -nRT \ln (P_1/P_2)$$

$$= - (1,00 \text{ mol}) (8,314 \text{ J/mole K}) (300 \text{ K}) \cdot \ln (3,00 \text{ atm}/2,00 \text{ atm}) = - 1,01 \times 10^3 \text{ J}$$

Il lavoro compiuto nel caso reversibile (-1010 J) è maggiore del lavoro compiuto irreversibilmente (- 416 J).

# Espansione isoterma reversibile



**Il lavoro di espansione è, in modulo, pari all'area gialla.**

***Il lavoro reversibile è quello massimo ottenibile.***