

Termologia e termodinamica

Calore e Temperatura

In presenza di forze non conservative, il concetto di energia perde di significato, ad esempio in presenza di forze d'attrito, sempre presenti in natura.

Temperatura ed equilibrio termico

Nuova (rispetto alla meccanica) proprietà dei corpi.

Si tratta di una grandezza scalare il cui valore numerico dipende dalla scala adottata.

La scala Celsius è definita attribuendo al punto triplo dell'acqua (una miscela di acqua liquida, ghiaccio e vapor d'acqua all'equilibrio) il valore convenzionale di 0.01 °C , mentre la scala Kelvin (o scala assoluta) attribuisce al punto triplo dell'acqua il valore di 273.16 K.

scala Celsius il punto triplo dell'acqua è a 0 °C,
scala Kelvin lo stesso punto triplo è a 273 K

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273$$

Ponendo a contatto due oggetti a diverse temperature, queste cominciano a variare e raggiungono lo stesso valore (intermedio fra i due iniziali).

I due sistemi hanno raggiunto l'equilibrio termico: (stessa temperatura).

Gli strumenti utilizzati per misurare la temperatura si chiamano termometri.

Si basano sulla misura di una qualche proprietà fisica il cui valore dipende dalla temperatura.

Termometro a mercurio si sfrutta la variazione, in funzione della temperatura, del volume del mercurio contenuto in un capillare a sezione costante: in tal modo la misura di volume è ridotta a una misura di lunghezza.

Termometri a termocoppia: alla giunzione di due metalli diversi si genera una differenza di potenziale che dipende dalla temperatura.

Misurando tale differenza di potenziale rispetto ad una eguale giunzione tenuta ad una temperatura di riferimento costante, si può risalire alla temperatura da misurare.

I termometri misurano la propria temperatura: dunque, se si vuole misurare con un termometro, la temperatura di un oggetto, occorre prima portare termometro e oggetto all'equilibrio termico. Per questo motivo, quando si misura ad esempio la temperatura corporea, occorre attendere qualche minuto per raggiungere l'equilibrio termico con il termometro.

Energia interna

- In che cosa differiscono, fisicamente, due oggetti identici a temperatura diversa?
- Punto di vista meccanico: stessa massa, stessa forza, stessa accelerazione.
- Altre proprietà degli oggetti, non meccanicamente rilevanti: **comportamento interno dei corpi**.
- I costituenti di un corpo (atomi, molecole) non devono essere pensati come sfere rigide immobili: al contrario essi, oltre a possedere una propria struttura interna, si muovono continuamente con moti di vario tipo (traslatori, oscillatori, rotatori) e interagiscono fra loro con forze conservative.
- Questo sistema di particelle possiede dunque un'energia cinetica totale (somma delle energie cinetiche individuali) e un'energia potenziale totale dovuta a tutte le possibili coppie di interazioni fra le particelle.
- La somma delle energie cinetiche e potenziali prende il nome di **energia interna** del corpo.
- La temperatura è una grandezza macroscopica che misura in qualche modo questa proprietà microscopica detta energia interna.

Il sistema più semplice da descrivere è un gas costituito da sferette rigide (senza struttura interna) che interagiscono reciprocamente e con le pareti solo attraverso urti di tipo elastico.

In questo modello in cui l'energia potenziale rimane costante, la temperatura (espressa nella scala Kelvin) è proporzionale all'energia cinetica media di ogni particella.

Aumentando la temperatura aumenta l'agitazione termica delle molecole e quindi la loro energia cinetica media.

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2} \quad \square \quad v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Questa relazione si ricava per il gas mono-atomico in una scatola (teoria cinetica dei gas) ma la si può applicare anche ad altre situazioni

Esempio: moto termico medio di un elettrone a $T=273$ °K:

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$v = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273}{9.1 \times 10^{-31}}} \approx 10^5 \text{ m sec}$$

Il primo principio della termodinamica

Per cambiare la temperatura di un corpo (quindi la sua energia interna), lo si può porre a contatto termico con un corpo a temperatura diversa.

Due corpi, inizialmente a temperature rispettive T_1 e T_2 . Se posti a contatto termico raggiungono una temperatura comune di equilibrio T_{eq} .

L'energia interna di uno diminuisce mentre quella dell'altro aumenta: trasferimento di energia interna da un corpo all'altro.

Si definisce calore l'energia che viene scambiata fra due corpi a causa della loro differenza di temperatura: quando due corpi raggiungono la temperatura T_{eq} dell'equilibrio termico, la trasmissione di calore cessa.

Il calore è un'energia in transito da: cessata la trasmissione, il calore non esiste più, resta l'energia interna dei due corpi.

Calore ed energia interna sono due forme di energia diverse:

il calore si ha durante gli scambi di energia,
(energia in transito)

durante una variazione dello stato dei due sistemi;

all'equilibrio, lo stato dei due sistemi non varia più e la loro energia interna è una proprietà, o, come si dice, una funzione di stato.

Lo scambio di calore è dunque un modo per variare l'energia interna di un sistema. Tuttavia non è l'unico.

Il riscaldamento degli pneumatici durante il moto dell'auto, (variazione di energia interna) è provocato dal lavoro compiuto dalla forza di attrito fra i pneumatici e la strada.

In assenza di attrito fra pneumatici e strada (ad esempio in condizioni di strada ghiacciata) l'auto non avanzerebbe.

Un modo alternativo per variare l'energia interna di un corpo è l'esecuzione di lavoro meccanico.

Il primo principio della termodinamica stabilisce un principio di conservazione dell'energia meccanica:

se l'energia interna di un sistema varia di una certa quantità, la stessa quantità di energia deve essere stata trasferita sotto forma di calore trasmesso o di lavoro meccanico eseguito.

$$\Delta U = Q + L$$

Capacità termica e calore specifico

Corpo a temperatura T a cui viene trasmessa una certa quantità di calore Q . A seguito di questo assorbimento di calore la temperatura passerà da T a $T+\Delta T$

Si definisce **capacità termica** del corpo, il rapporto fra la quantità di calore trasmesso Q e la variazione di temperatura ΔT che ne consegue

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{Nel S.I. le capacità termiche si misurano in J/grado*}.$$

Si chiama **calore specifico** la

capacità termica di una massa unitaria:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

dove m è la massa del corpo. Nel S.I. i calori specifici si misurano in J/Kg grado.

La capacità termica di un corpo dipende anche dalla sua massa, il calore specifico dipende unicamente dalla sostanza. Il calore specifico dell'acqua è 4186 J/kg grado. .

$$1\text{cal}=4.186 \text{ J}$$

per cui il calore specifico dell'acqua vale $c_{\text{H}_2\text{O}}=1000 \text{ cal/kg grado}=1\text{cal/g grado}$.

Trasmissione del calore

I meccanismi con cui il calore può venire trasmesso sono sostanzialmente tre:

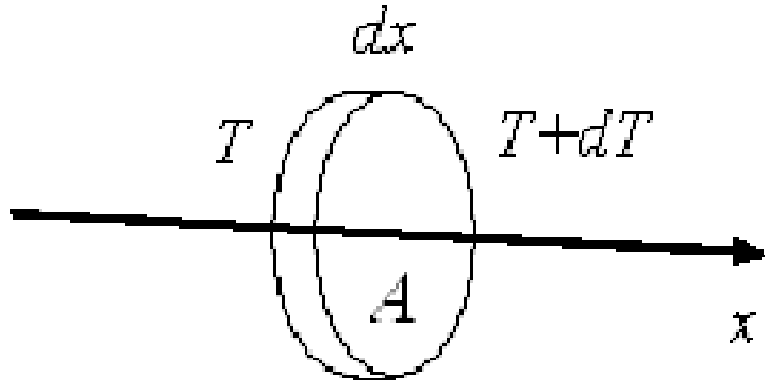
- Conduzione (corpi solidi)
- Convezione (fluidi)
- Irraggiamento (anche nel vuoto)

Conduzione

Se si scalda l'estremità di una barra di metallo, progressivamente tutta la sbarra subisce una variazione di temperatura che riguarda dapprima le zone adiacenti a quella riscaldata e successivamente le zone sempre più lontane.

Non c'è movimento di materia e si richiede continuità di materia solida.

Il calore fluisce dall'estremo più caldo a quello più freddo; la legge della conduzione del calore è dovuta a Fourier e può essere illustrata come segue:



Consideriamo una sezione di una sbarra di spessore infinitesimo dx e supponiamo che le due facce siano rispettivamente a temperatura T e $T+dt$

Se A è la sezione della sbarra, la quantità di calore che per unità di tempo fluisce dalla faccia alla temperatura T verso quella a temperatura $T+dT$ vale

$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx}$$

(il segno $-$ serve a specificare il verso in cui il calore fluisce: Il primo membro rappresenta il “flusso di calore” e, nel S.I. si misura in Watt (J/s).

k è una costante “conducibilità termica” .

dT/dx misura la variazione di temperatura al variare della sezione della sbarra, e prende il nome di “gradiente di temperatura”. Nel S.I. si misura in gradi/m.

A seconda del valore più o meno grande di k i materiali sono più o meno buoni conduttori del calore.

Alcuni valori di K

Solidi	K
Rame	$9,2 \times 10^{-2}$
Ghiaccio	$5,2 \times 10^{-4}$
Acqua	$1,4 \times 10^{-4}$
Legno	$0,3 \times 10^{-4}$
Polistirolo	$9,3 \times 10^{-6}$
Aria	$5,5 \times 10^{-6}$

Come si vede i metalli costituiscono i migliori conduttori di calore. In essi infatti la trasmissione del calore è affidata ai cosiddetti “elettroni di conduzione”, gli stessi che sono responsabili del passaggio della corrente elettrica. Ne consegue che i buoni conduttori di calore sono anche buoni conduttori di corrente .

Convezione

La trasmissione del calore in un fluido avviene tramite il moto delle molecole del fluido. In un recipiente metallico contenente acqua posto su una fiamma il calore si trasmette per conduzione attraverso il fondo del recipiente allo strato di molecole a contatto con il fondo stesso; la temperatura dello strato aumenta e corrispondentemente diminuisce la sua densità cosicché questa porzione di fluido più caldo tende a salire verso l'alto, mentre lo spazio da esso occupato viene riempito da molecole appartenenti a uno strato più freddo superiore.

Mentre sale la parte di fluido più caldo viene a contatto con parti di fluido più freddo cui cede calore, cosicché progressivamente si raffredda.

Si formano in questo modo, correnti di fluido caldo ascendenti e correnti di fluido freddo discendenti.

Si parla complessivamente di “correnti di convezione” che possono essere facilmente osservate ogni volta che si mette una pentola d'acqua a scaldare sul fuoco. Il meccanismo di convezione che abbiamo descritto si chiama più propriamente “convezione naturale” in quanto il moto del fluido è dovuto al cambiamento di densità con la temperatura.

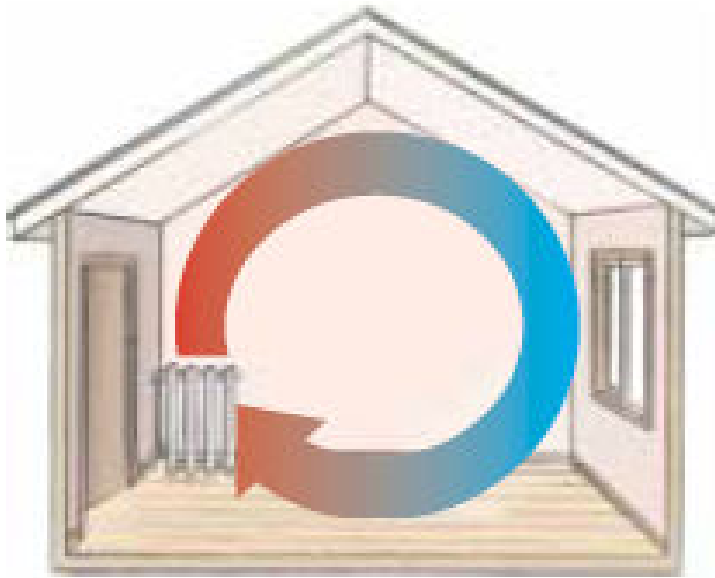


Figure 20.15 Convection currents are set up in a room warmed by a radiator.

Si parla invece di “convezione forzata” quando il moto del fluido è dovuto a un agente esterno come ad esempio una pompa o un ventilatore.

Supponiamo un corpo a temperatura T_C venga investito da una corrente di fluido a temperatura T_F . La quantità di calore scambiata ogni secondo dal corpo è, in base a una legge dovuta a Newton:

$$\frac{dQ}{dt} = K_C S [T_C - T_F]$$

dove S è la superficie del corpo e K_C è il cosiddetto coefficiente di convezione (nel S.I. si misura in W/m^2 grado) che dipende da moltissimi fattori come la forma della superficie di contatto (piatta o curva), la sua orientazione (orizzontale o verticale), la natura del fluido (gas o liquido), le proprietà fisiche del fluido (densità, viscosità e calore specifico), la velocità del fluido (se è abbastanza bassa da dare luogo ad un flusso laminare, ovvero se si trova in regime turbolento ecc.).

Irraggiamento

L'irraggiamento è una forma di trasmissione del calore attraverso Onde elettromagnetiche

Ogni corpo, (solido, liquido o gas) emette onde elettromagnetiche in virtù della propria temperatura. La lunghezza d'onda di queste onde dipende dalla temperatura del corpo. Sotto 500 °C circa la maggior parte dell'energia è concentrata nell'infrarosso, aumentando la temperatura la radiazione emessa diventa visibile, prima nella zona del rosso e poi in quella del bianco (calor rosso e calor bianco).

L'energia radiante emessa da un corpo per unità di tempo e di superficie dipende dalla temperatura del corpo e dalla sua temperatura e si dice potere emissivo e

Ad esempio il potere emissivo del tungsteno a 2177 °C è di 500 kW/m²

Quando una radiazione incide su un corpo, questa viene in parte trasmessa e in parte riflessa e la frazione assorbita si chiama potere assorbente del corpo e dipende dalla sua natura e superficie.

Ad esempio a 2477 °C il potere assorbente del tungsteno è circa 0.25 cioè solo ¼ dell'energia incidente viene assorbita.

Corpo nero è un corpo ideale con $e=1$, in grado di assorbire tutta l'energia che lo investe. Il nerofumo ha un potere assorbente vicino a quello del corpo nero. Il potere emissivo del corpo nero dipende dalla quarta potenza della sua temperatura assoluta (legge di Stefan Boltzmann)

$$\varepsilon_0 = \sigma T^4 \quad \sigma \text{ costante di Stefan Boltzmann } \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

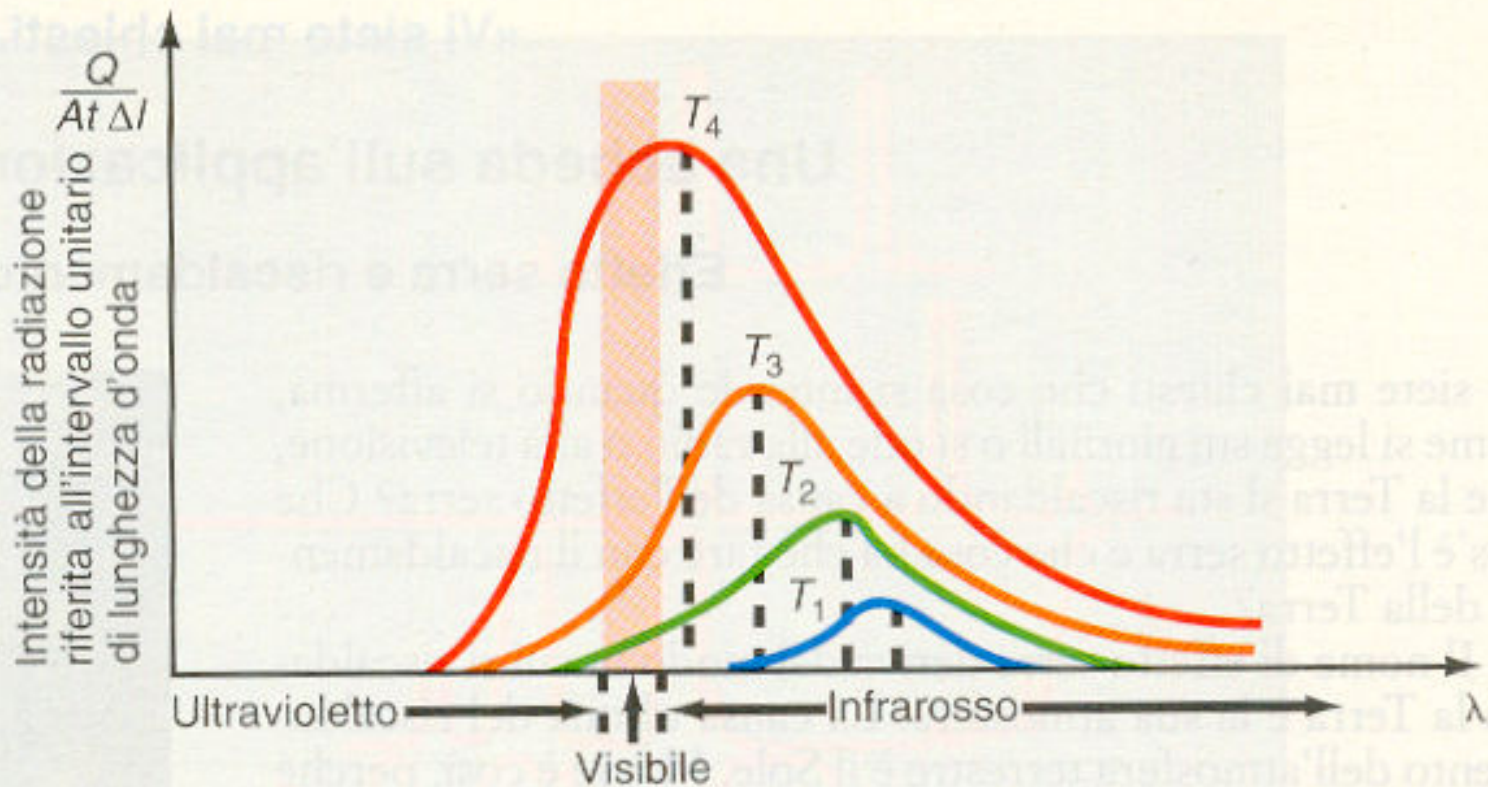
Il potere emissivo di un corpo qualunque è proporzionale a quello di un corpo nero alla stessa temperatura e la costante di proporzionalità è il potere assorbente del corpo

$$\varepsilon = e \varepsilon_0$$

le onde elettromagnetiche emesse dal corpo nero non hanno tutte la stessa lunghezza d'onda ma seguono una distribuzione detta legge di Planck

L'energia emessa per unità di tempo e di superficie nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso fra λ e $\lambda + \Delta\lambda$ è, in W/m^2

$$E_\lambda d\lambda = \frac{A}{\lambda^5 [e^{B/\lambda T} - 1]} d\lambda \quad \text{con } A \text{ } 3.74 \times 10^{-16} \text{ Wm}^2 \text{ e } B \text{ } 1.44 \times 10^{-2} \text{ mK}$$



L'energia emessa varia in funzione della T e si ha una lunghezza d'onda alla quale l'energia emessa è massima

$$\lambda_{\max} = \frac{C_W}{T}$$

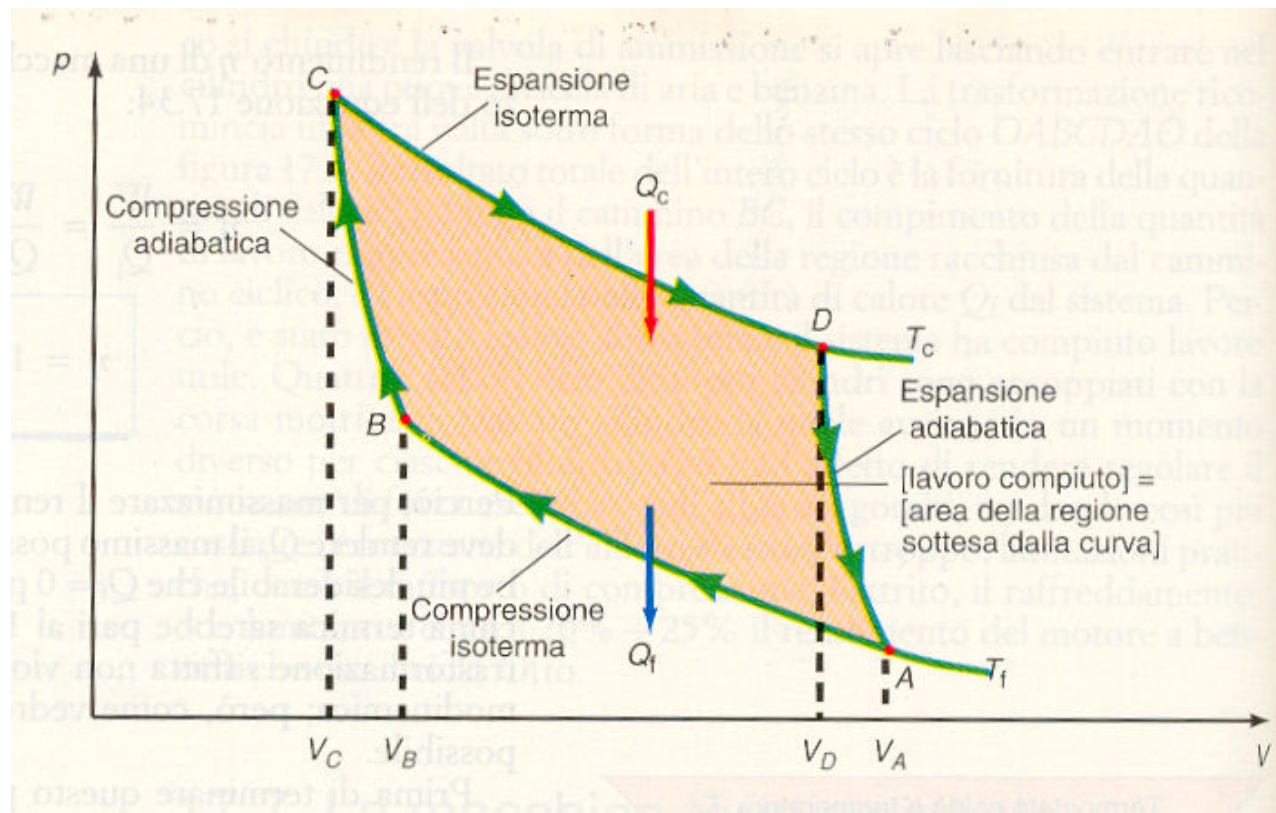
Questa relazione è nota come Legge di Wien e C_W detta costante di Wien vale $C_W = 0.29 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{°K}$

Secondo Principio Termodinamica

Calore e lavoro sono due modi alternativi ma equivalenti di variare l'energia interna di un corpo. Durante la trasmissione di calore o di lavoro meccanico, in base al primo principio si ha una continua variazione di energia interna del sistema che quindi non è in equilibrio: si dice che esso esegue una trasformazione.

Al termine della trasformazione l'energia interna del sistema acquista un valore definito e non esiste più né calore né lavoro.

In generale l'energia interna del sistema alla fine della trasformazione è diversa da quella che si aveva all'inizio..



In una trasformazione ciclica

$$\Delta U = 0 \quad Q + L = 0$$

Q è positivo quando entra nel sistema e negativo quando esce,

L è positivo se è compiuto sul sistema e negativo se è compiuto dal sistema.

Durante la trasformazione ciclica il sistema assorbe una quantità di calore Q_H (positiva) dall'esterno e ne cede Q_C (negativa) all'esterno

$$Q = Q_H + Q_C = Q_H - |Q_C|$$

$$Q_C < 0 \Rightarrow |Q_C| = -Q_C$$

$$Q_H - |Q_C| = L$$

$$Q_H > |Q_C|$$

$L < 0$: lavoro compiuto verso l'esterno e il sistema si dice **MACCHINA TERMICA**

$$Q_H < |Q_C|$$

$L > 0$ e il sistema si dice **MACCHINA FRIGORIFERA**

Esiste quindi un enunciato del II principio per le macchine termiche e uno per quelle frigorifere

Enunciato Kelvin-Planck (KP)

E' impossibile realizzare una macchina termica che converta in lavoro L tutto il calore Q_H che assorbe dall'esterno.

Si definisce efficienza (rendimento) di una macchina termica il rapporto fra lavoro prodotto e calore assorbito.

$$\eta = \frac{|L|}{Q_H} = -\frac{L}{Q_H}$$

Questo rendimento, per KP, non può mai essere 1:

ricordando che

$$-L = Q_H - |Q_C|$$

si ha

$$\eta = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}$$

per avere $\eta = 1$ si deve avere

$$|Q_C| = 0$$

E' impossibile realizzare una macchina termica che funzioni con $Q_C = 0$, cioè senza cedere calore all'esterno (o prelevando calore da una sola sorgente)

Enunciato di Clausius (C)

E' impossibile realizzare una macchina frigorifera che funzioni senza assorbire lavoro dall'esterno.

E' impossibile costruire il perpetuum mobile di seconda specie

$KP \equiv C$

Considerazioni sul II principio

La conversione di lavoro meccanico in calore avviene dunque con caratteristiche diverse rispetto alla conversione di calore in lavoro meccanico.

Diremo che la conversione di lavoro meccanico in calore è un processo irreversibile.

Il secondo principio della termodinamica, nei suoi due enunciati, introduce nella Fisica il concetto di trasformazione irreversibile, completamente estraneo alla Meccanica.

Per la Meccanica, il moto di un oggetto lungo una traiettoria, sotto l'azione di determinate forze può svolgersi in un verso o in un verso opposto, a seconda delle condizioni iniziali, senza contraddire ad alcun principio.

Pensiamo ad esempio al moto di un pianeta lungo la propria orbita: che esso avvenga in senso orario o antiorario dipende solo dalle condizioni iniziali: se si proiettasse un ipotetico film in cui si vede un pianeta percorrere la propria orbita, nessuno si accorgerebbe se il film viene proiettato al contrario, in quanto non si osserverebbe la violazione di alcuna legge meccanica (le leggi meccaniche sono invarianti per l'inversione temporale - scambio t con $-t$) .

In termodinamica non è così: tutti si accorgerebbero che è proiettato al contrario un film che mostra una pentola d'acqua che, raffreddandosi, cede progressivamente calore ad un fornello, ovvero un sasso che, grazie al calore sviluppato dall'attrito sul terreno, acquista velocità.

L'esistenza di trasformazioni irreversibili crea una gerarchia fra le varie forme di energia: se il lavoro meccanico può trasformarsi completamente in calore, ma non viceversa, il lavoro meccanico ha maggior valore del calore; se un corpo ad alta temperatura può cedere calore a uno a bassa temperatura senza bisogno di lavoro, ma non viceversa, i corpi ad alta temperatura hanno più pregio di quelli a bassa temperatura.

Il secondo principio afferma che ogni volta che si svolge un processo irreversibile, la quantità di energia disponibile per compiere lavoro diminuisce.

Nell'Universo (pensato come sistema isolato) si svolgono continuamente trasformazioni irreversibili: basti pensare alla trasmissione di calore tra i corpi (stelle) a temperatura maggiore a quelli (pianeti) a temperatura minore: il giorno che l'Universo raggiungesse l'equilibrio termico, tutti i corpi sarebbero alla stessa temperatura e nessuna macchina termica sarebbe in grado di produrre lavoro.

Per misurare la quantità di energia che si rende indisponibile per compiere lavoro a seguito di trasformazioni irreversibili, si introduce per ogni sistema una proprietà (o funzione di stato) chiamata da Clausius entropia.

L'entropia, come l'energia interna, ha un valore definito se il sistema è in equilibrio, mentre come l'energia interna subisce variazioni quando il sistema esegue una trasformazione in cui venga trasmesso del calore (l'energia interna può variare anche quando si compie lavoro).

Per un corpo, a temperatura assoluta T , che scambi una quantità di calore Q . la variazione di entropia è:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$\Delta S > 0$ se $Q > 0$ (calore entrante) mentre $\Delta S < 0$ se $Q < 0$ (calore uscente dal sistema.)

Consideriamo una stella a temperatura assoluta T_s che cede una quantità di calore di valore assoluto Q a un pianeta a temperatura assoluta $T_p < T_s$.

La variazione di entropia della stella (Q uscente) è:

$$\Delta S_s = -\frac{|Q|}{T_s}$$

mentre quella del pianeta (Q entra) è:

$$\Delta S_p = +\frac{|Q|}{T_p}$$

La variazione complessiva di entropia:

$$\Delta S_s + \Delta S_p = -\frac{|Q|}{T_s} + \frac{|Q|}{T_p} = |Q| \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_s} \right) = |Q| \left(\frac{T_s - T_p}{T_p T_s} \right) > 0$$

in quanto $T_s > T_p$

Questo risultato dice dunque che ogni volta che viene spontaneamente trasmesso calore da un corpo a temperatura maggiore verso un corpo a temperatura minore, la variazione complessiva di entropia dei corpi coinvolti (detta entropia dell'Universo) aumenta.

L'entropia dell'Universo è dunque in costante aumento, visto che il calore passa spontaneamente e continuamente dai corpi più caldi ai corpi più freddi, mentre per l'enunciato di Clausius, non può avvenire il contrario senza spendere lavoro.

Un elegante teorema dimostra che, ogni volta che si realizza una trasformazione irreversibile, l'entropia dell'Universo aumenta, e l'energia che diventa indisponibile per compiere lavoro è proporzionale a tale aumento.

Lo stesso teorema dimostra che, quando avviene una trasformazione reversibile (ad es. una trasformazione puramente meccanica) non c'è variazione di entropia nell'Universo e non si perde quindi capacità di compiere lavoro.

$$\Delta S_U$$

variazione di entropia
dell'Universo, si ha che

$$\Delta S_U \geq 0$$

dove il segno $>$ vale quando si verifica una trasformazione irreversibile e il segno $=$ quando si realizza una trasformazione reversibile.

Questo risultato non è che un modo diverso di esprimere il secondo principio e quindi la gerarchia delle varie forme di energia.

Sul significato statistico dell'entropia

Lo stato termodinamico di un sistema è definito dalle proprietà macroscopiche P, V, T .

Oltre a questo MACROSTATO, nella meccanica statistica e nella teoria cinetica, si definisce un MICROSTATO del sistema caratterizzato dall'insieme delle posizioni e delle velocità di tutte le sue molecole in un dato istante.

Ad ogni macrostato corrispondono moltissimi microstati (W).

Si dimostra che W esiste ed è finito e viene detto PROBABILITA' TERMODINAMICA del macrostato cui è associato.

La legge dell'entropia crescente, viene, dal punto di vista statistico interpretata come passaggio da un macrostato con probabilità termodinamica minore a uno con probabilità maggiore (cui è associato un numero W di microstati maggiore).

Sul significato statistico dell'entropia

Essendo ognuno dei W microstati ugualmente probabile, questo passaggio porta ad un aumento del disordine. Esiste quindi una certa analogia fra il concetto di entropia e di probabilità.

Se l'universo U è composto di due sistemi indipendenti e in equilibrio $A1$ e $A2$, dette $S1$ e $S2$ e $W1$ e $W2$ rispettivamente le entropie e le probabilità termodinamiche di questi due sistemi si ha che, dovendo essere le probabilità moltiplicative e le entropie additive, il modo per legare le entropie ai microstati è dato da:

$$S = k \ln(W)$$

con k costante di Boltzmann $k = 1.3 \times 10^{-23}$ J/K

POTENZIALI TERMODINAMICI

Funzione potenziale:

Meccanica: Conoscere in quale senso evolve spontaneamente il sistema meccanico sotto l'azione di Forze dissipative e conservative (minimo della funzione potenziale)

Termodinamica: Funzione di stato la cui diminuzione indica il senso in cui il sistema può trasformarsi spontaneamente (senza lavoro dall'esterno) [minimo rappresenta l'equilibrio del sistema]

Sistema isolato:

- Potenziale termodinamico: Entropia **S** $\Delta S \geq 0$

Altri sistemi: funzioni di stato U e H insufficienti ad indicare in senso le trasformazioni termodinamiche (processi biochimici) evolvono spontaneamente.

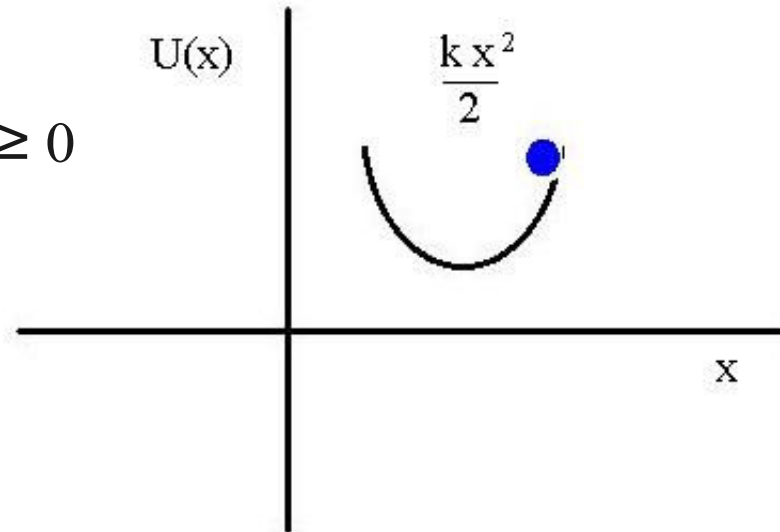
Sono derivati da una visione meccanica

Esempio: energia interna U

(contenuto termico) entalpia H

entropia S

energia libera di Gibbs G



Potenziali Termodinamici di interesse Chimico-Biologico

Entalpia

Dal primo principio si deriva una nuova funzione di stato l'Entalpia che è strettamente legata all'energia interna e che risulta utile nello studio delle reazioni chimiche.

$$H=U+PV$$

Se consideriamo una trasformazione isobara si ha:

$$L = -P(V_2 - V_1) = P V_1 - P V_2$$

Per il primo principio

$$DU=L+Q$$

Se la pressione P è costante $L=-PDV=-P(V_2-V_1)$

$$DU = Q_p - P \cdot DV$$

$$Q_p = P \cdot DV + DU = D(U+PV) = DH$$

La funzione di stato H viene detta ENTALPIA

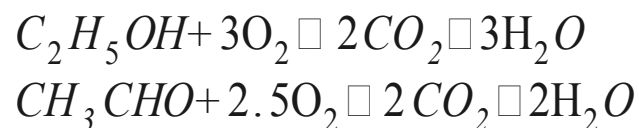
$$H = U + PV$$

Per le reazioni chimiche che avvengono a pressione costante e senza componenti gassose il termine PV è trascurabile e H essendo uguale all'energia interna, Q, rappresenta il calore scambiato

$DH < 0$ la reazione è ESOTERMICA

$DH > 0$ la reazione è ENDOTERMICA

In generale le reazioni di ossidazione del glucosio e di altre sostanze organiche sono esotermiche mentre le sintesi proteiche sono endotermiche.

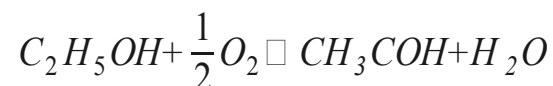


Legge di Hess

La variazione di entalpia di una reazione chimica complessa si può ottenere come somma delle variazioni di entalpia dei vari stadi della reazione.

Esempio: ossidazione dell'etanolo in acetaldeide

Per trovare la variazione di entalpia si possono considerare le combustioni di etanolo e di acetaldeide separatamente



$$\Delta H = -279 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H = -328 \text{ kcal/mole}$$

Sottraendo la seconda dalla prima reazione otteniamo

che è equivalente alla reazione di partenza e quindi la variazione in entalpia risulta data da:

$$\Delta H = -328 - (-279) = -49 \text{ kcal/mole (reazione esotermica)}$$



Energia libera di Gibbs

Lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico è quello a cui compete la massima entropia. Esistono numerosi sistemi che non sono isolati.

- Provetta aperta al cui interno avvengono reazioni chimiche. Il sistema scambia calore e volume con l'atmosfera che si comporta come una grande sorgente termica (termostato) che mantiene costanti pressione e temperatura.
- Il corpo di un animale al cui interno avvengono le reazioni biochimiche anaboliche e cataboliche, in questo caso la sorgente è l'intero corpo

Si possono anche considerare reazioni che avvengono in un recipiente chiuso con la temperatura mantenuta costante attraverso scambi di energia con una sorgente esterna, in questo caso sono mantenuti costanti Volume e Temperatura.

Come si possono determinare, a partire dalla seconda legge della termodinamica gli stati di equilibrio per tali sistemi?

Si dimostra che si deve trovare il minimo di una nuova funzione termodinamica che dipende solo dal sistema e dalla temperatura.

Si definisce quindi una nuova funzione di stato G , chiamata Energia libera di Gibbs:

$$G = E + PV - TS$$

$$G = H - TS \quad (\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

Essendo quindi P e T costanti la condizione per l'equilibrio ($dS=0$) diventa:

Si dimostra che ad un aumento di entropia corrisponde una diminuzione di energia libera G . Perciò la condizione di equilibrio per un sistema isolato è che l'entropia sia massima, mentre la condizione per un sistema in contatto con un bagno termico a temperatura e pressione costanti è che l'energia libera di Gibbs G sia minima.

Proprio come in un sistema isolato non è possibile nessun processo che diminuisca l'entropia, così in un sistema in cui pressione e temperatura siano costanti, non è possibile nessun processo che aumenti l'energia di Gibbs. Questi enunciati sono equivalenti

Energia libera : spontaneità della reazione

$$dG_{sis} = 0$$