

Si ricorda che tutto il materiale prodotto è protetto da diritto d'autore; può essere utilizzato per finalità di studio e di ricerca a uso individuale e non può essere utilizzato per finalità commerciali, per finalità di lucro anche indiretto (per es. non può essere condiviso su piattaforme online a pagamento o comunque su servizi erogati a scopo di lucro o su siti che guadagnano con introiti pubblicitari).

È inoltre vietata la condivisione su qualsiasi social media di materiale coperto da diritto d'autore, salvo l'adozione di licenze Creative Commons.

Si richiama l'attenzione degli/delle studenti/studentesse a un uso consapevole e corretto dei materiali resi disponibili dalla comunità universitaria, nel rispetto delle disposizioni del codice etico di Ateneo

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
 - I differenziali esatti
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
 - I differenziali esatti
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

II LAVORO

$$w = F d$$

$$F = m a \quad [Kg \, m \, s^{-2}]$$

$$1 \, N = 1 \, Kg \, m \, s^{-2}$$

$$\mathbf{1 \, J = 1 \, N \, m}$$

Qualsiasi tipo di lavoro può essere ricondotto al lavoro di tipo meccanico necessario a spostare un corpo per una certa distanza verticale in opposizione alla forza di gravità

Chiamiamo **energia** la misura della capacità di un sistema di compiere lavoro

Convenzione dei segni usata in questa trattazione di termodinamica

E' **POSITIVO** il lavoro fatto **SUL** sistema all'ambiente esterno

E' **NEGATIVO** il lavoro fatto **DAL** sistema sull'ambiente esterno

La stessa convenzione sui segni è valida anche per l'assorbimento e la cessione di calore.

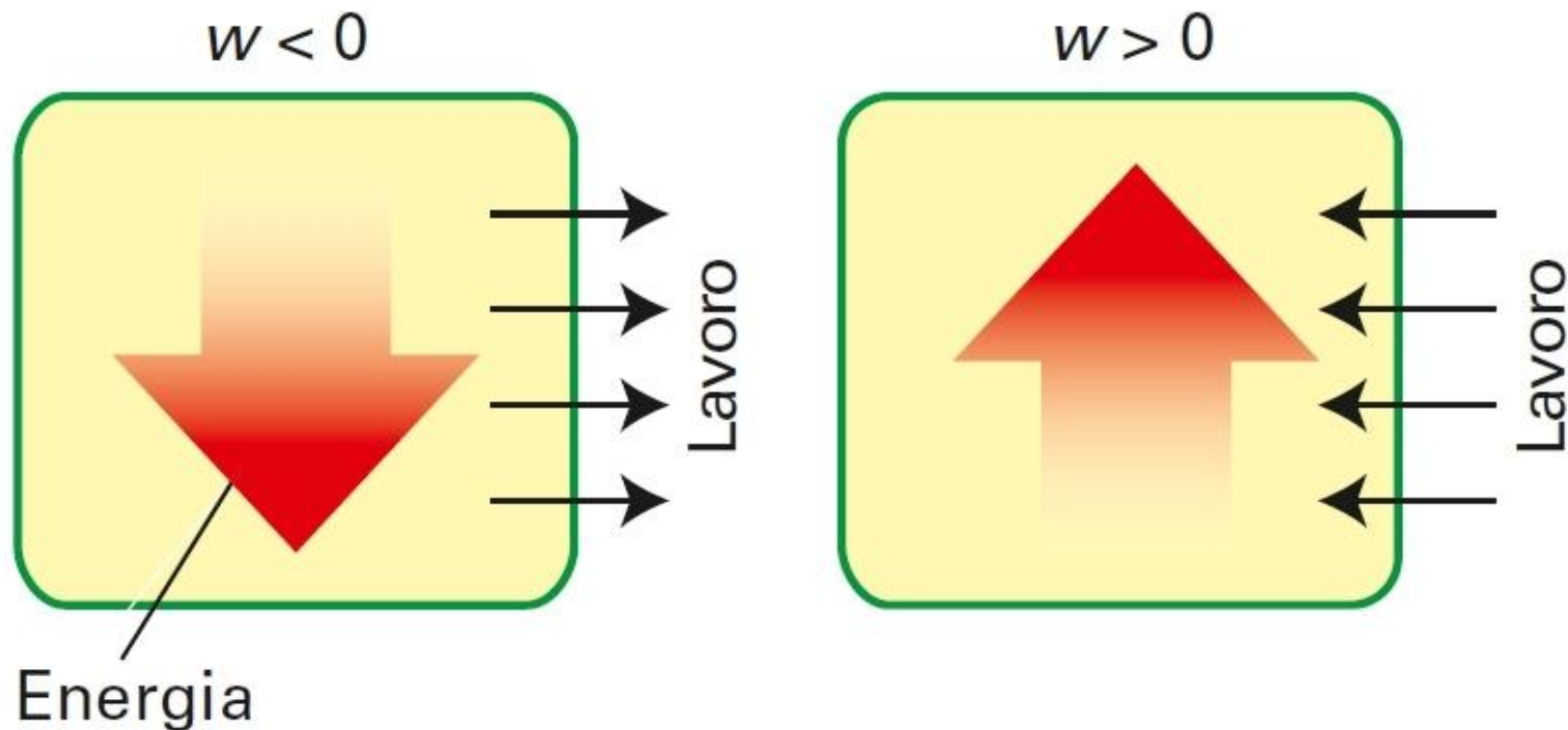


Figura 3 La convenzione dei segni in termodinamica: w è negativo se l'energia lascia il sistema come lavoro, ma positivo se l'energia invece entra nel sistema.

Lavoro in un sistema idrostatico

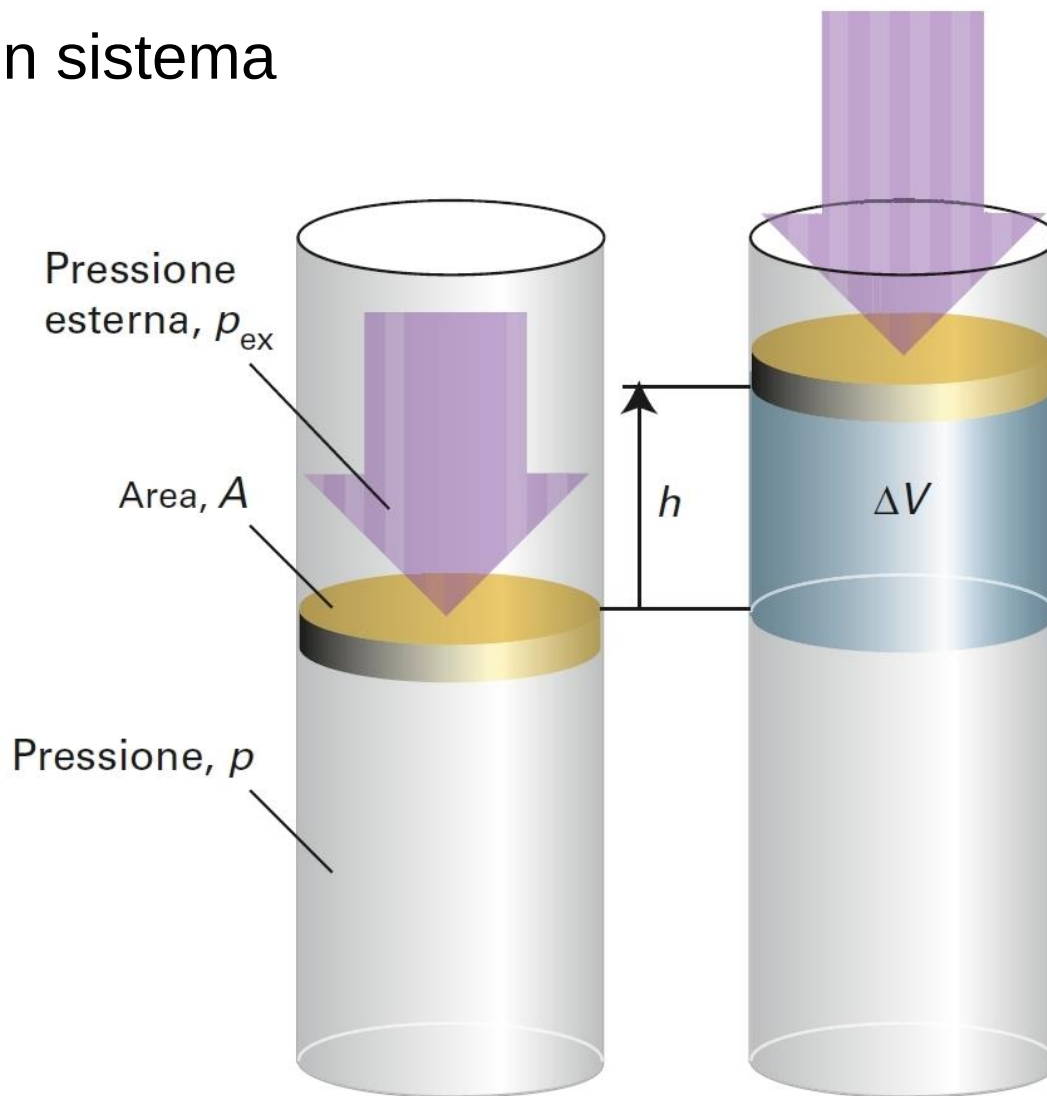
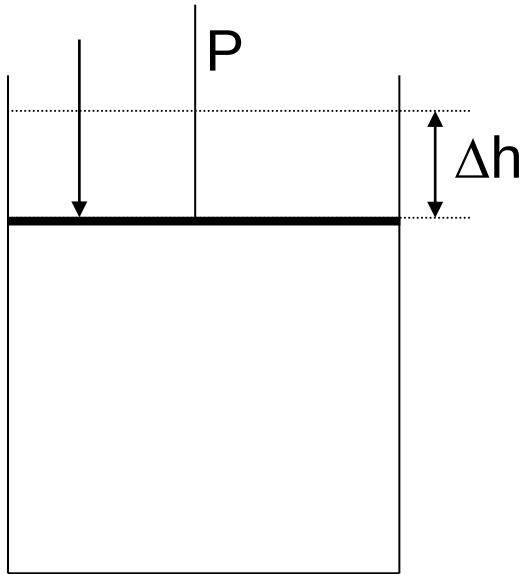


Figura 5 Quando un pistone di area A si sposta di una distanza h , spazza un volume $\Delta V = Ah$. La pressione esterna p_{ex} si oppone all'espansione con una forza pari a $p_{\text{ex}}A$.



Gas viene compresso da un pistone con superficie S che esercita la pressione P , causando uno spostamento Δh

A parte il segno, il lavoro sarà espresso da

$$w = P S \Delta h = P \Delta V$$

Se il gas viene compresso ΔV è negativo

Per convenzione il lavoro fatto sul sistema è positivo, quindi:

$$w = - P \Delta V \quad \text{per variazioni finite}$$

$$dw = - P dV \quad \text{per variazioni infinitesimi}$$

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- **Processo reversibile**
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
 - I differenziali esatti
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

PROCESSO REVERSIBILE

processo che possa essere rovesciato ristabilendo completamente sia le condizioni iniziali del sistema stesso, sia le condizioni dell'ambiente circostante.

NON AVVIENE IN NATURA

limite ideale di processi reali

PROCESSI IRREVERSIBILI

PROCESSI NATURALI

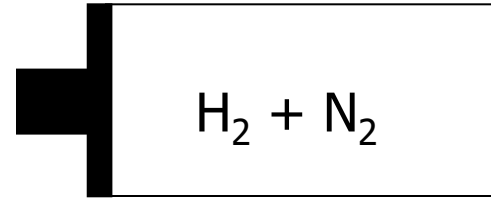
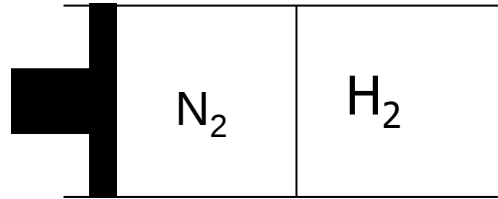
Non possono essere rovesciati, ripristinando completamente le condizioni del sistema e dell'ambiente.

PROCESSI REVERSIBILI: modello

Per **descrivere processi** per portare un sistema da uno stato ad un altro

processi in cui lo stato del sistema differisce in ogni istante da uno stato di equilibrio solo per quantità infinitesime.

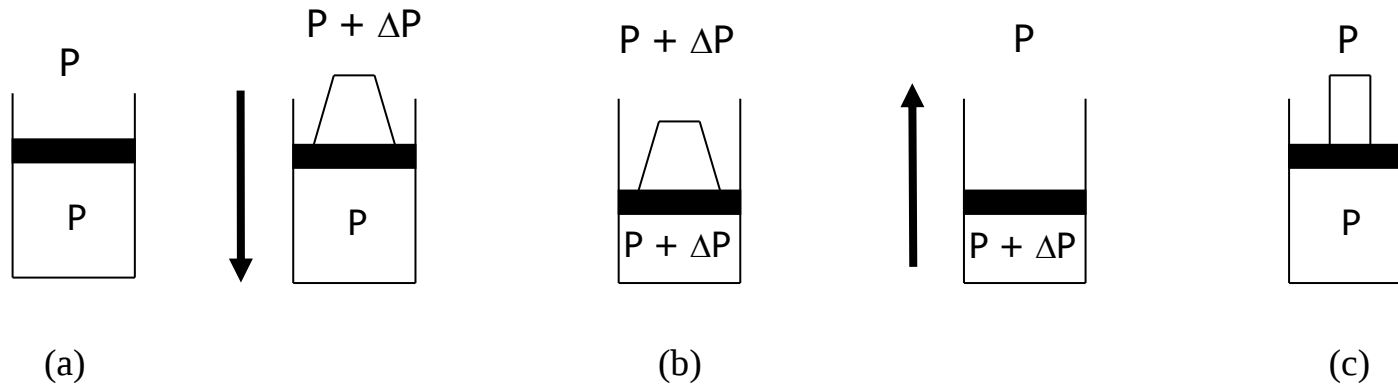
Esempio 1: Diffusione di un gas in un altro.



Posso tornare allo stato iniziale (es utilizzo un pistone permeabile ad uno solo dei due gas e comprimo)

**Ricostituisce lo stato iniziale per il sistema,
non per l'ambiente che ha fornito lavoro di compressione.**

Esempio 2 : Compressione di un gas.



a) esercito una pressione $P + \Delta P > P$

b) Risultato di a): compressione

c) Riduco la pressione da $P + \Delta P$ a P

d) Conseguenza di c): espansione

Calcolo il lavoro meccanico nei due passaggi (a meno dei segni)

$[(a) \rightarrow (b)]$ è $(P + \Delta P) \Delta V$ lavoro ricevuto dal sistema

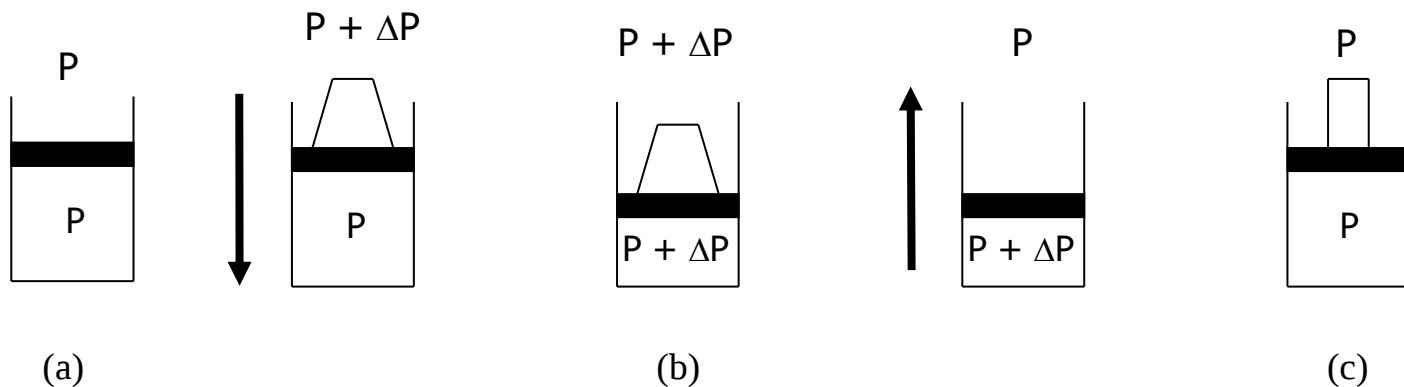
$[(b) \rightarrow (c)]$ è $P \Delta V$ lavoro fatto dal sistema

Processi Reversibili come Limiti di Processi Irreversibili

Processo irreversibile:

posso ricostruire le condizioni iniziali del sistema, ma è impossibile farlo senza modificare l'ambiente esterno.

Un processo irreversibile può essere fatto **tendere ad un processo reversibile**, modificando opportunamente le condizioni esterne: **es. compressione di un gas**



**Diminuisco la differenza di P_{ext} (o P_{amb}) e P_{sist} dal valore finito ΔP
al valore infinitesimo dP**

in ciascun istante la differenza di pressione è infinitesima.

$$P_{\text{sist}} = P_{\text{amb}} + dP$$

Trasformazioni realizzabili in laboratorio

Dal pdv sperimentale tale condizione è indistinguibile da:

$$P_{\text{sist}} = P_{\text{amb}}$$

condizione di uno stato di equilibrio

**Un processo reversibile può essere considerato come una
successione di stati di equilibrio.**

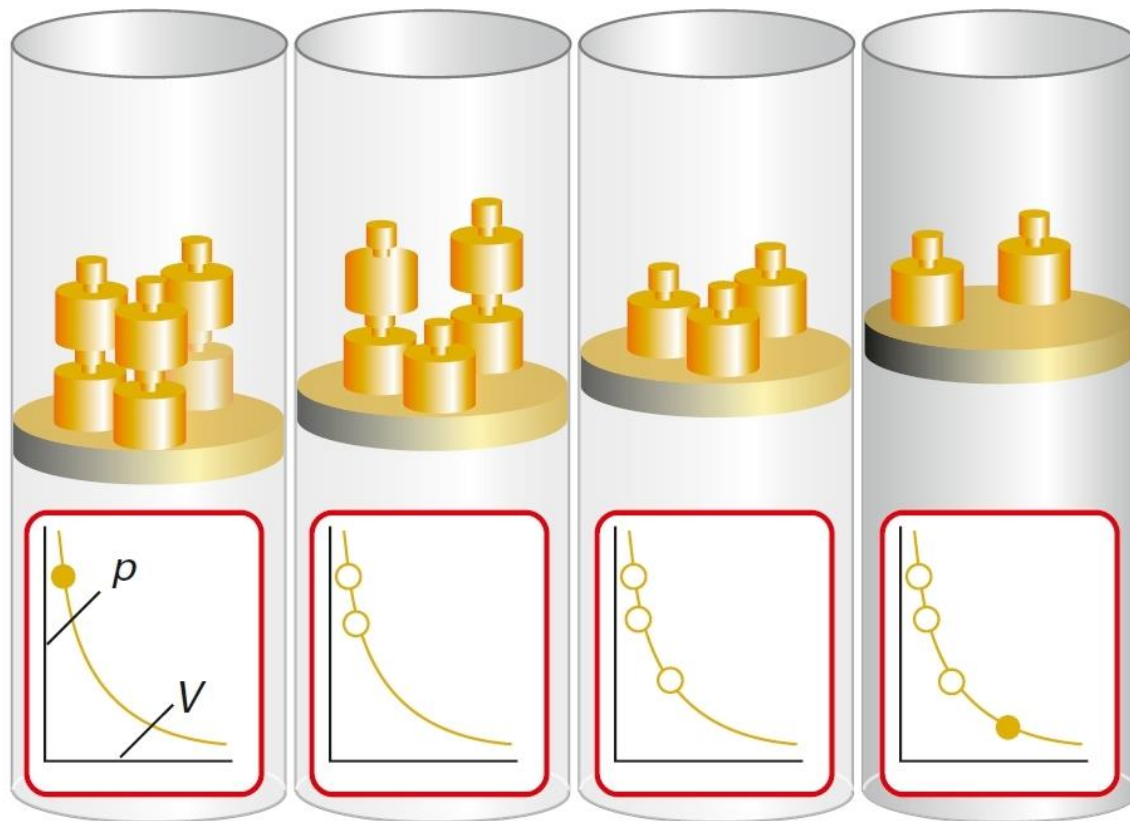


Figura 7 Per permettere a un gas di espandersi reversibilmente, la pressione esterna deve essere regolata in modo tale da eguagliare la pressione interna in ogni fase dell'espansione. Questa corrispondenza è rappresentata nella figura dalla rimozione graduale dei pesi dal pistone quando questo viene sollevato e la pressione interna quindi diminuisce. Il procedimento comporta la realizzazione del massimo lavoro di espansione.

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

SPAZIO DELLE FASI

Stato di equilibrio descritto da **n variabili indipendenti**

Tali coordinate definiscono uno **spazio ad n dimensioni** in cui ciascun punto rappresenta uno stato di equilibrio del sistema.

- una trasformazione **reversibile è** descritta da una curva nello spazio delle fasi
- una trasformazione **irreversibile non è** descrivibile con una curva nello spazio delle fasi **perché non è pensabile come successione di stati di equilibrio.**

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
 - I differenziali esatti
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

La legge di conservazione dell'energia

Un corpo può possedere energia in virtù del suo movimento e della sua posizione (richiamo di fisica classica)

Movimento: $E_k = \frac{1}{2} mv^2$

Posizione: $E_p = mgh$ (g= accelerazione di gravità)

Energia totale: $E = E_k + E_p$

L'energia totale di un corpo è costante, qualora non ci siano forze esterne agenti sul corpo stesso

Primo principio – concetti generali

- introduce il concetto di calore e della sua misura,
- livello più generale per il principio di conservazione dell'energia.

Due diverse formulazioni

- Formulazione "storica" non dà una definizione rigorosa del concetto di calore.
- Formulazione assiomatica* di Born:
 - si basa su POSTULATI
 - definizione rigorosa del calore in funzioni di quantità meccaniche.

*basato su fatti sperimentali inerenti a calore e lavoro

Il primo principio

- Il lavoro
 - Convenzione dei segni
 - Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- La conservazione dell'energia
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
 - I differenziali esatti
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali

Enunciato del 1° Principio per i processi **adiabatici**

Sistema termicamente isolato

Porto il sistema da uno stato ad un altro fornendogli del lavoro

- quantità di lavoro è costante,
- indipendente dal tipo di lavoro e dal cammino
- dipende solo dagli stati iniziale e finale

Posso porlo uguale alla differenza dei valori assunti nei due stati da una certa funzione

E “Energia Interna”:

$$w = E_b - E_a = \Delta E = \int_{\gamma} dE$$

$$w = E_b - E_a = \Delta E = \int_{\gamma} dE$$

La forma differenziale dE è un differenziale esatto.

La funzione E è una Funzione di Stato

il suo valore dipende dalla posizione del punto (rappresentativo del sistema) sulla traiettoria e non dalla traiettoria stessa.

La funzione E è definita a meno di una costante additiva arbitraria

Solo le variazioni di E sono misurabili.

Determino univocamente fissando arbitrariamente lo stato di energia zero per ogni sistema

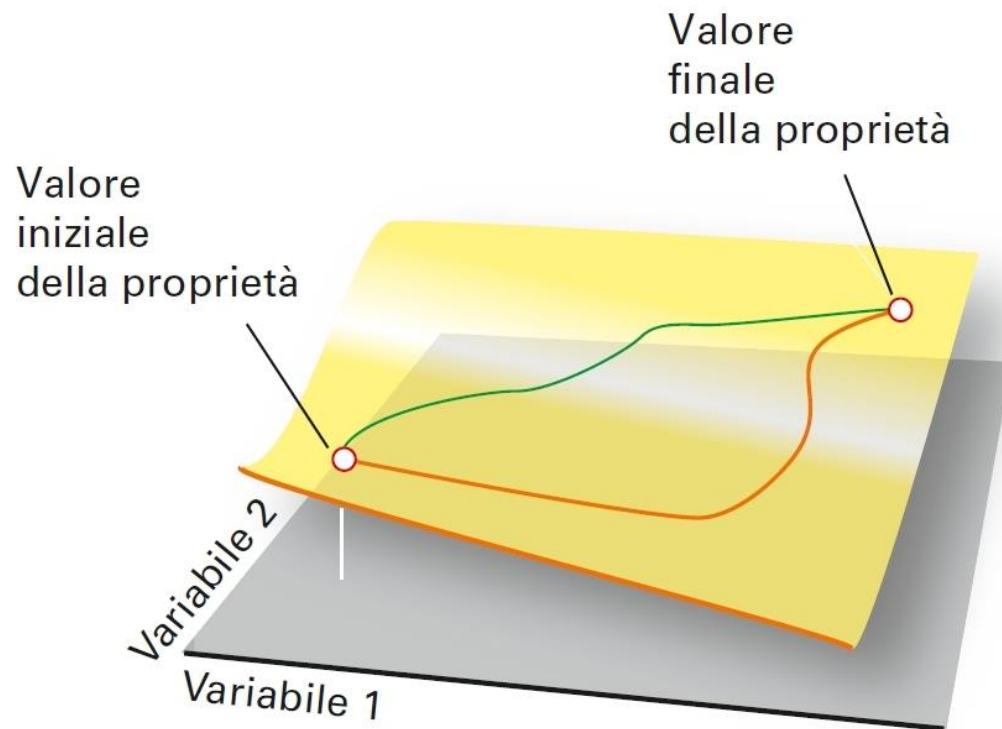


Figura 1 Il foglio curvo mostra come una proprietà (per es., l'altitudine) cambi quando vengono modificate due variabili (per es., latitudine e longitudine). L'altitudine è una funzione di stato, perché dipende solo dallo stato del sistema. La variazione del valore di una funzione di stato è indipendente dal percorso tra i due stati. Per esempio, la differenza di altitudine tra lo stato iniziale e finale mostrata nello schema è uguale qualunque sia il percorso (come rappresentato dalle linee rossa e verde) utilizzato per spostarsi tra i due stati.

Il primo principio

- Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- Generalità
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- **Enunciato per processi non adiabatici**
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali
- Evidenza indirette (moto perpetuo)

Enunciato del 1° Principio per processi non adiabatici

Per sistemi non isolati

$$w - \Delta E \neq 0$$

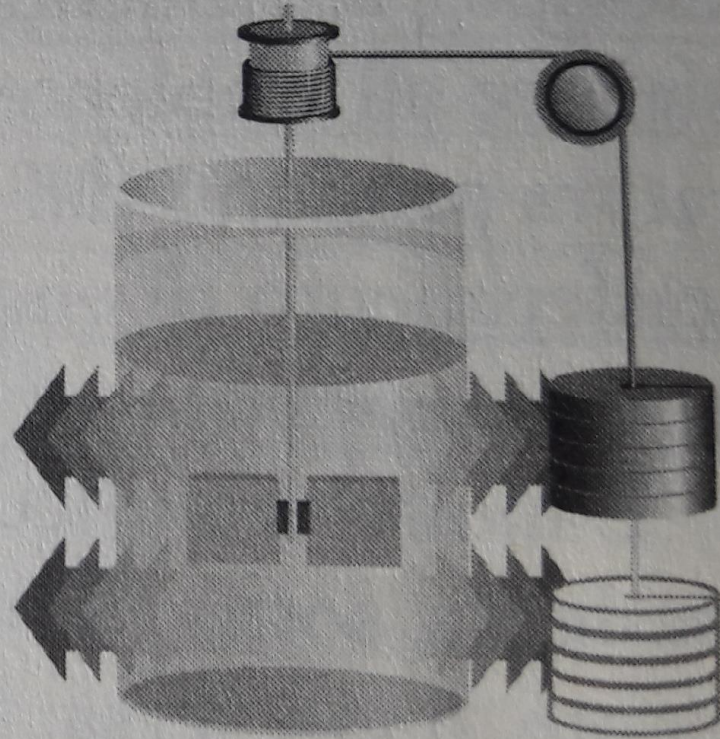
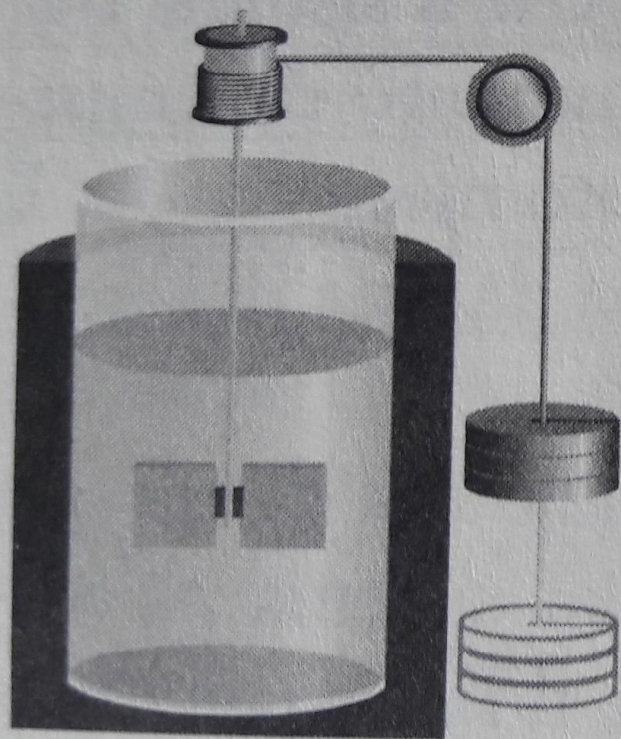
Quantità diversa da zero: energia non meccanica trasmessa attraverso le pareti: **CALORE scambiato.**

In base alle convenzioni sui segni:

$$w - \Delta E = -q$$

$$w + q = \Delta E$$

si può aumentare l'energia interna di un sistema sia fornendogli lavoro che fornendogli calore.



Il primo principio

- Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- Generalità
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali
- Evidenza indirette (moto perpetuo)

Definizione autoconsistente di calore:

definito attraverso quantità misurabili.

Trasformazione da stato **A** (P_A, V_A) a stato **B** (P_B, V_B) attraverso due trasformazioni diverse:

AcB: trasf. adiabatica.

AdB: trasf. non adiabatica

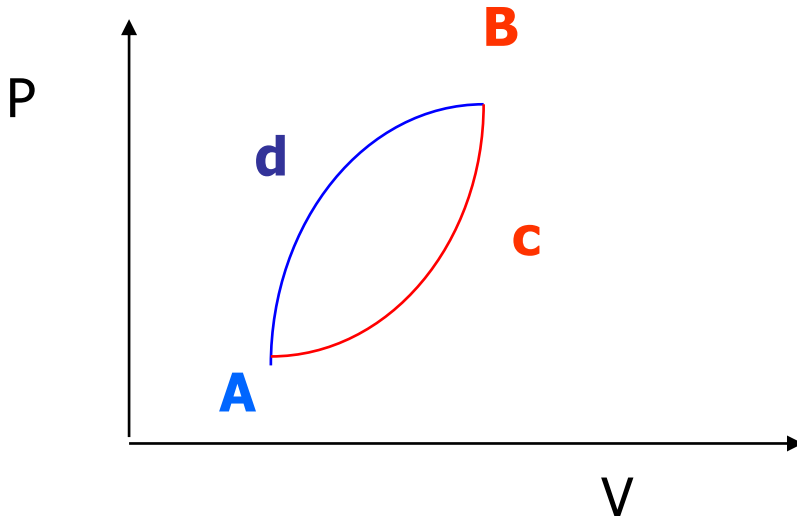
Dal 1° Principio:

$$W_{AcB} = E_b - E_a$$

$$W_{AdB} + q = E_b - E_a$$

$$W_{AcB} - W_{AdB} = q$$

q è misurato dalla differenza dei lavori nei due casi.



1° principio: Definizione di flusso di calore

Misura della **differenza dei lavori** misurati nel caso di una trasformazione adiabatica ed una non adiabatica

$$W_{\text{adiab}} - W_{\text{non adiab}} = q$$

Flusso di calore:

- tra due sistemi in contatto termico
- uno cede e l'altro assorbe la stessa quantità di calore

Dallo zeroesimo principio: flusso di calore tra due sistemi con temperatura diversa.

Definizione: calore come passaggio di energia dovuto a una differenza di temperatura.

Il calore è una modalità di trasferimento di energia, è un processo, non un'entità

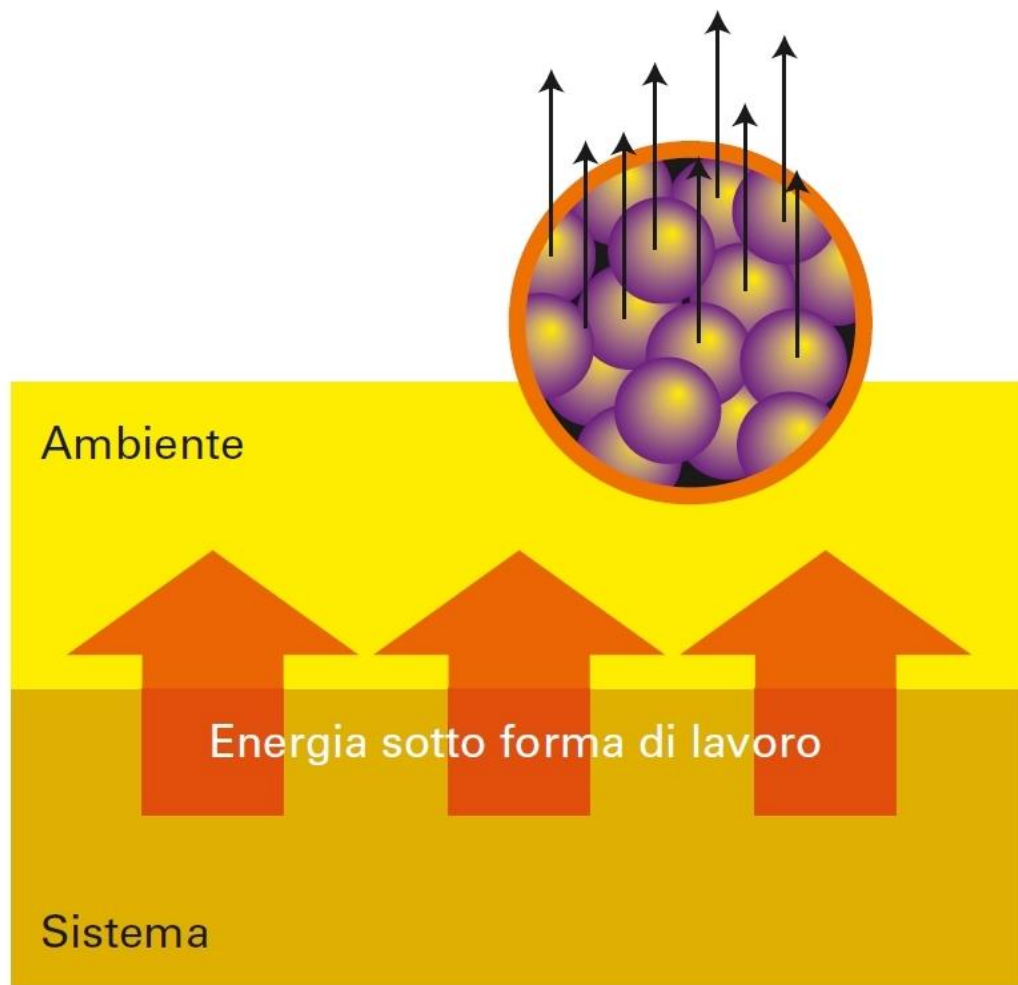


Figura 4 Il lavoro è un trasferimento di energia che causa o sfrutta un movimento uniforme di atomi nell'ambiente. Per esempio, quando un peso viene sollevato, tutti gli atomi del peso nell'ambiente (una piccola parte è mostrata ingrandita) si muovono nella stessa direzione.

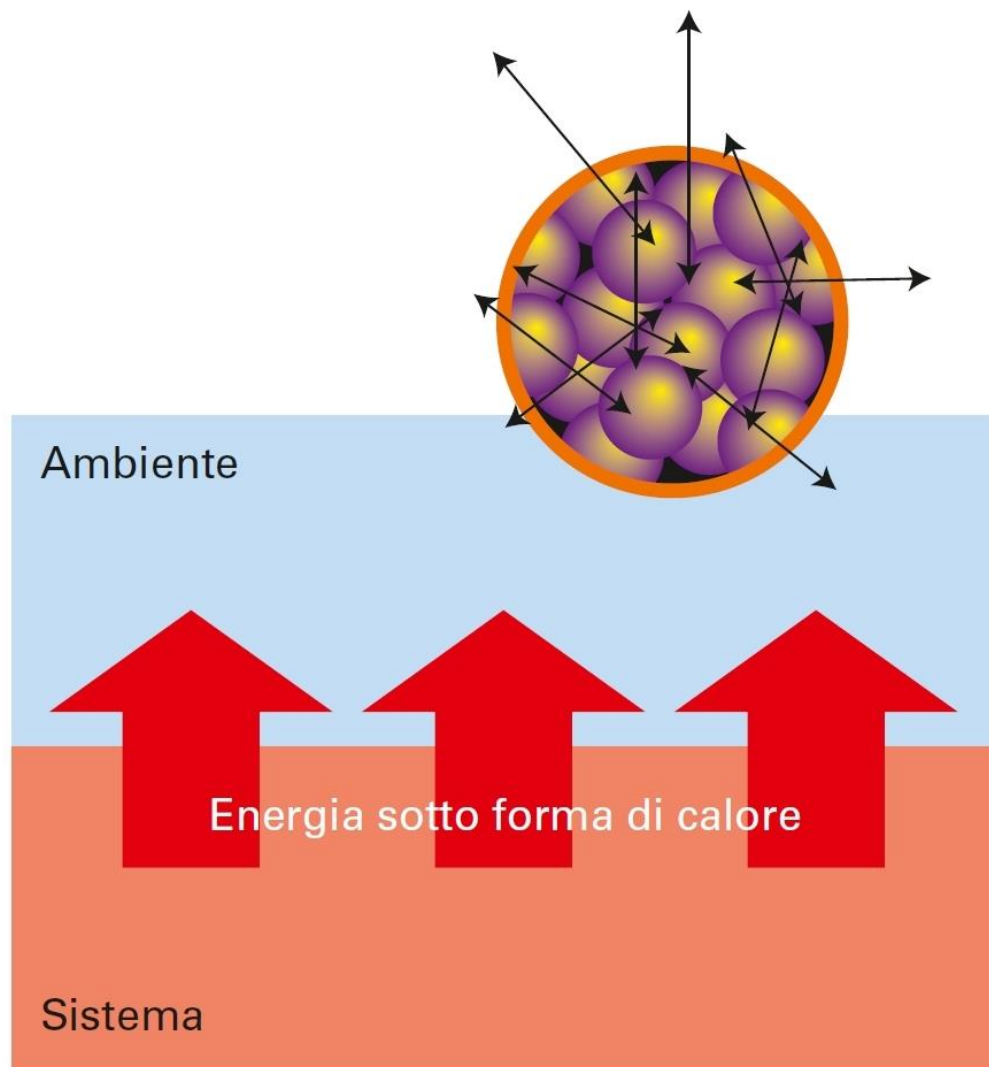


Figura 2 Il calore è il trasferimento di energia che provoca o utilizza un movimento casuale nell'ambiente. Quando l'energia lascia il sistema, genera un movimento casuale nell'ambiente (mostrato ingrandito).

Primo principio:

inclusione degli scambi di energia termica nel primo principio meccanico della conservazione dell'energia

enunciato che non riposa su alcuna base sperimentale.

Il principio che in un processo adiabatico il lavoro richiesto dipende solo dagli stati iniziali e finali è un postulato validità misurata sulla base dell'accordo con i dati sperimentali.

Il primo principio

- Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- Generalità
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali
- Evidenza indirette (moto perpetuo)

Espressione del 1° principio

➤ Per i Processi finiti:

trasformazioni adiabatiche:

$$w = \Delta E = \int_{\gamma} dE = \int_{\gamma} dw$$

trasformazioni non adiabatiche:

$$w + q = \Delta E = \int_{\gamma} dE = \int_{\gamma} (dw + dq)$$

➤ Per Processi infinitesimi:

trasformazioni adiabatiche:

$$dw = dE$$

trasformazioni non adiabatiche

$$dw + dq = dE$$

d indica un **differenziale non esatto**

nei processi non adiabatici è un differenziale esatto la somma $dw + dq$ ma non i singoli addendi

Differenziali inesatti

Es. trasformazioni non adiabatiche

$$\delta w + \delta q = dE$$

$$q = \int_{\gamma} \delta q$$

δq è un differenziale inesatto: l'energia fornita sotto forma di calore **non è** esprimibile come differenza $\Delta q = q_b - q_a$

quantità infinitesima che, all'atto dell'integrazione, fornisce un risultato **dipendente dal percorso** tra stato iniziale e stato finale.

Differenziali esatti (o completi, perfetti o totali)

$$\Delta E = E_b - E_a = \int_{\gamma} dE$$

La funzione **E** è una **Funzione di Stato**

La forma differenziale **dE** è un differenziale esatto

quantità infinitesima che, all'atto dell'integrazione, fornisce un **risultato indipendente dal percorso** tra stato iniziale e stato finale.

FUNZIONE DI STATO $\Leftrightarrow$ DIFFERENZIALE ESATTO

Differenziale esatto e funzione di stato

Se dF è un differenziale di stato, la funzione F è tale per cui la sua variazione dipende solo da stato iniziale e stato finale e non dal percorso: F è funzione di stato

FUNZIONE DI STATO $\Leftrightarrow$ DIFFERENZIALE ESATTO

In una **trasformazione ciclica** stato iniziale e stato finale coincidono:

$$\oint dF = 0$$

Il primo principio

- Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- Generalità
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali (cenni)
- Evidenza indirette (moto perpetuo)

Evidenze sperimentali del 1° Principio

Il 1° Principio, e la conseguente definizione di Energia, si basa sulla interconvertibilità, sperimentalmente verificata, di calore, lavoro meccanico, elettrico, etc...; ad es.:

Lavoro meccanico $\xrightarrow{\text{dinamo}}$ **lavoro elettrico** $\xrightarrow{\text{resistenza}}$ **calore**

Sperimentalmente si verifica l'interconversione con rapporti costanti tra lavoro speso e calore prodotto
indipendente dal tipo di lavoro e particolare arrangiamento

Rapporti self-consistent:

a) lavoro meccanico $\rightarrow$ calore

b) lavoro meccanico $\rightarrow$ lavoro elettrico $\rightarrow$ calore

Ottengo la stessa quantità di calore.

equivalenza tra lavoro e calore,

combinati in un'unica funzione detta Energia.

Evidenza in parte diretta (sperimentale) e in parte indiretta:

dalla sua applicazione ai fatti sperimentali non derivano contraddizioni.

1) Rapporto tra lavoro meccanico e calore (Joule)

diversi metodi per **convertire il lavoro meccanico in calore**

- agitando acqua con palette
- forzando acqua in capillari
- azionando una dinamo, connessa ad una resistenza, con aria compressa

risultati concordanti entro l'1 %.

Il lavoro in questi esperimenti venne misurato in Joule e il calore in una unità empirica, la **CALORIA**, definita come la quantità di calore necessaria per far passare da 14,5 °C a 15,5 °C la temperatura di 1 g di H₂O.

Due valori ottenuti per il rapporto lavoro meccanico/calore furono

$$4,1853 \pm 0,0008 \text{ J/cal}$$

$$4,188 \pm 0,008 \text{ J/cal}$$

2) Rapporto tra lavoro meccanico e lavoro elettrico

lavoro elettrico: d.d.p. elettrica fra due punti = lavoro necessario per trasferire la carica unitaria tra i due punti.

3) Rapporto tra lavoro elettrico e calore

Flusso di acqua in un tubo termicamente isolato, contenente delle resistenze attraversate da una corrente elettrica costante.

Misuro T ai due estremi

Calcolo il calore allo stato stazionario (ΔT costante, nota la portata)

Calcolo rapporto lavoro elettrico/calore

Noto il rapporto tra lavoro meccanico e lavoro elettrico si calcola il rapporto:

$$4,1858 \pm 0,0004 \text{ J/cal.}$$

Esempi di evidenza diretta del 1° principio

Il primo principio

- Lavoro in un sistema idrostatico
- Processo reversibile
 - Lo spazio delle fasi
- Generalità
- Enunciato per processi adiabatici
 - Le funzioni di stato: l'energia interna
- Enunciato per processi non adiabatici
 - Il calore
- Differenziali esatti e non esatti
- Evidenze sperimentali (cenni)
- Evidenza indirette (moto perpetuo)

Evidenza indiretta del primo principio

se ammetto che i rapporti lavoro/calore sono costanti e self-consistent, non derivano da tale assunzione risultati contraddittori.

Es. moto perpetuo (di 1° specie): $E_{\text{out}} > E_{\text{in}}$

è impossibile costruire un motore che lavori continuamente e produca dal nulla lavoro o energia cinetica

È impossibile costruire una macchina che produca in uscita più energia di quanta ne consumi

Hip.: ammetto che il rapporto tra lavoro meccanico e lavoro elettrico dipenda dal metodo di interconversione

una unità di lavoro meccanico può quindi fornire

a unità di lavoro elettrico attraverso un processo A

b unità di lavoro elettrico attraverso un processo B

sia $a > b$

Un ciclo che utilizzi i due processi A e B

A : creo a unità di lavoro elettrico

B : creo b unità di lavoro meccanico

Risultato del ciclo: a/b unità di lavoro meccanico

bilancio positivo di lavoro : Avrei cioè un moto perpetuo di prima specie.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Variazioni di energia interna in un gas ideale

Gas ideale $PV = nRT$

Gas reali in condizioni di bassa densità (bassa P e T non bassa)

Modello (teoria cinetica):

le molecole non interagiscano tra di loro

→ energia indipendente dalla maggiore o minore vicinanza delle molecole tra loro.

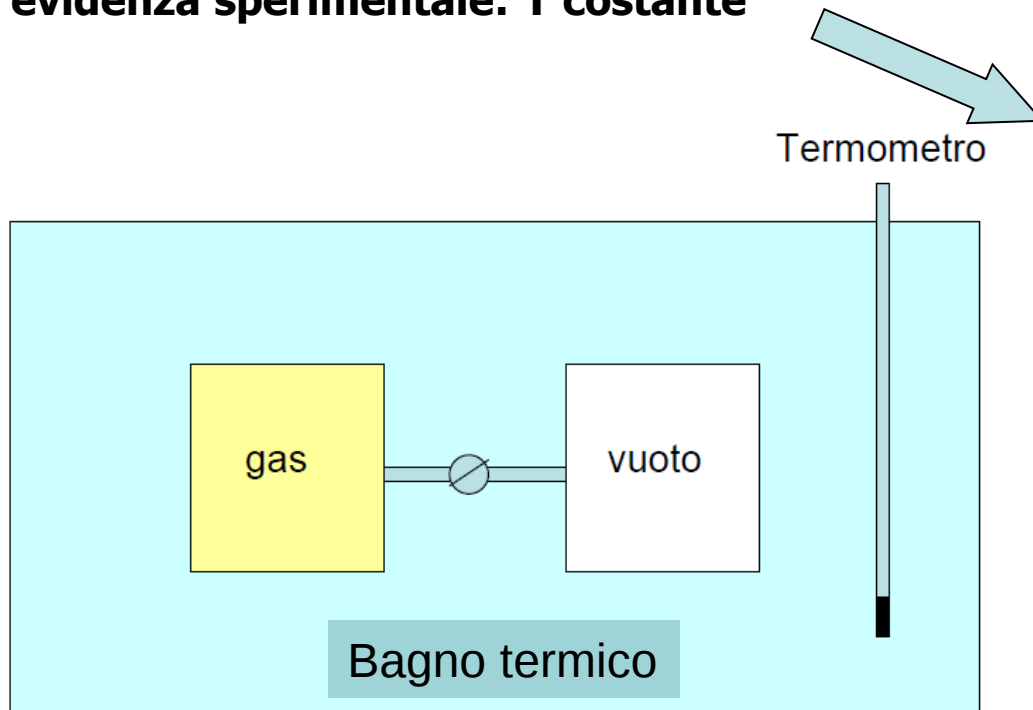
→ l'energia di un gas ideale non dipende dal volume o dalla pressione, ma solo dalla temperatura

→ dipende dalla energia cinetica media delle molecole

Approccio macroscopico

Esperimento di Joule: misura delle variazioni di energia interna dei gas

- sistema: due recipienti collegati da rubinetto (termostatati, $T = \text{cost}$)
- apro il rubinetto: $w = 0$ (nessun lavoro contro l'ambiente)
- evidenza sperimentale: T costante



no scambio di calore:

$$q = 0$$

$$\Delta E = 0$$

E non dipende da V e P di un gas ideale

Per un gas ideale a T cost:

$$\Delta E = 0$$

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Applicazione del 1° principio: calcolo del lavoro

Espansione isoterma di un gas ideale

- sistema in contatto termico con l'ambiente (es. serbatoio a T costante)

Per il 1° Principio, ΔE dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dal percorso della trasformazione, mentre q e w dipendono dal percorso.

1 mole di gas ideale alla $P = 4 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$

Calcolo V

$$V = RT / P = (0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} / 4 \text{ atm} = 6,1 \text{ l}$$

- Stato iniziale **A**: ($P = 4 \text{ atm}$; $V = 6,1 \text{ l}$; $T = 298 \text{ K}$)
- Stato finale **B**: $T = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$
- Trasformazione **isoterma**:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V = 4(6,1) = 24,4 \text{ l}$$

- Stato finale **B** ($P = 1 \text{ atm}$; $V = 24,4 \text{ l}$).

Due diversi percorsi per passare da A a B:

Percorso a: La pressione ridotta **direttamente** da 4 atm a 1 atm. Il gas si espande contro la P di 1 atm da 6,1 l a 24,4 l:

$$w = -P\Delta V = - (1 \text{ atm}) \frac{101.325 \text{ Nm}^{-2}}{1 \text{ atm}} (18,3 \text{ l}) \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ l}} = -1.850 \text{ J}$$

Percorso a:

w = - 1.850 J di energia in forma di lavoro meccanico.

$$\Delta E = 0$$

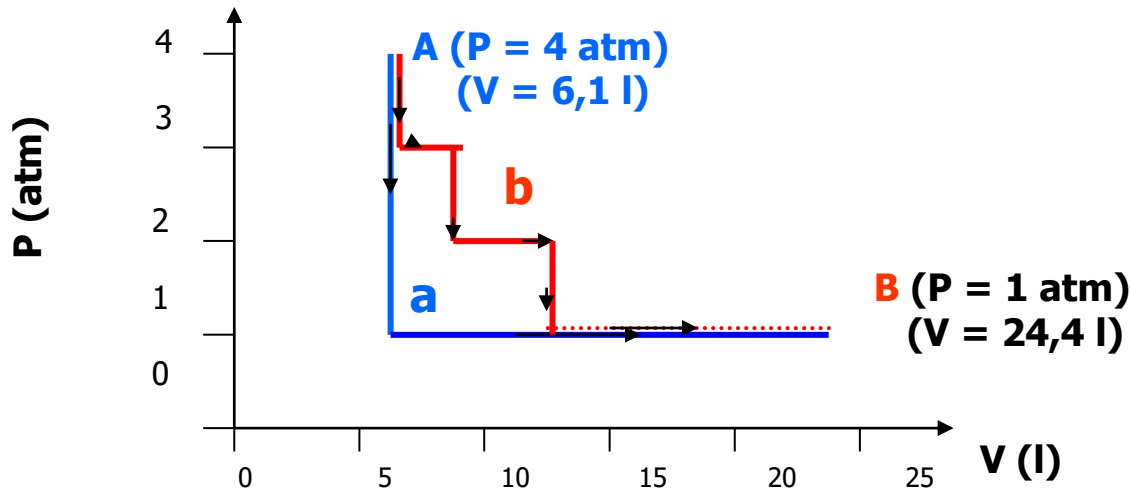
Quindi q = 1.850 J.

Percorso b: La pressione viene ridotta per stadi ad 1 atm.

Il lavoro somma dei termini associati alle tre espansioni contro 3 atm, 2 atm e 1 atm.

- 1° stadio** il volume diventa $4/3$ ($6,1 \text{ l}$) = $8,1 \text{ l}$
2° stadio il volume diventa $4/2$ ($6,1 \text{ l}$) = $12,2 \text{ l}$
3° stadio il volume diventa $4/1$ ($6,1 \text{ l}$) = $24,4 \text{ l}$

$$w = -P\Delta V = -[(3 \text{ atm})(2,02) + (2 \text{ atm})(4,1 \text{ l}) + (1 \text{ atm})(12,2 \text{ l})] \cdot$$
$$\frac{101.325 \text{ Nm}^2}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ l}} = -2.670 \text{ J}$$



$$w = -2.670 \text{ J}$$

E' il lavoro fatto dal sistema sull'ambiente nel percorso b.

$$\Delta E = 0$$

$$q = 2.670 \text{ J}$$

q e w DIPENDONO DAL PERCORSO

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

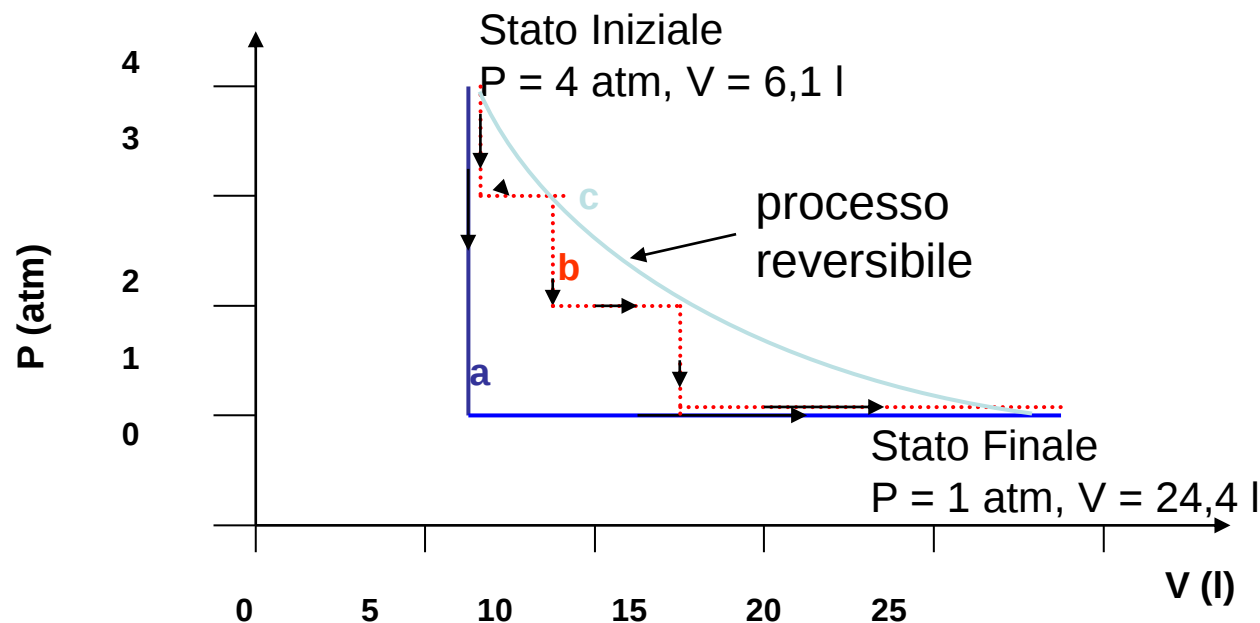
LAVORO E CALORE NEI PROCESSI IRREVERSIBILI E REVERSIBILI

Espansione di un gas ideale.

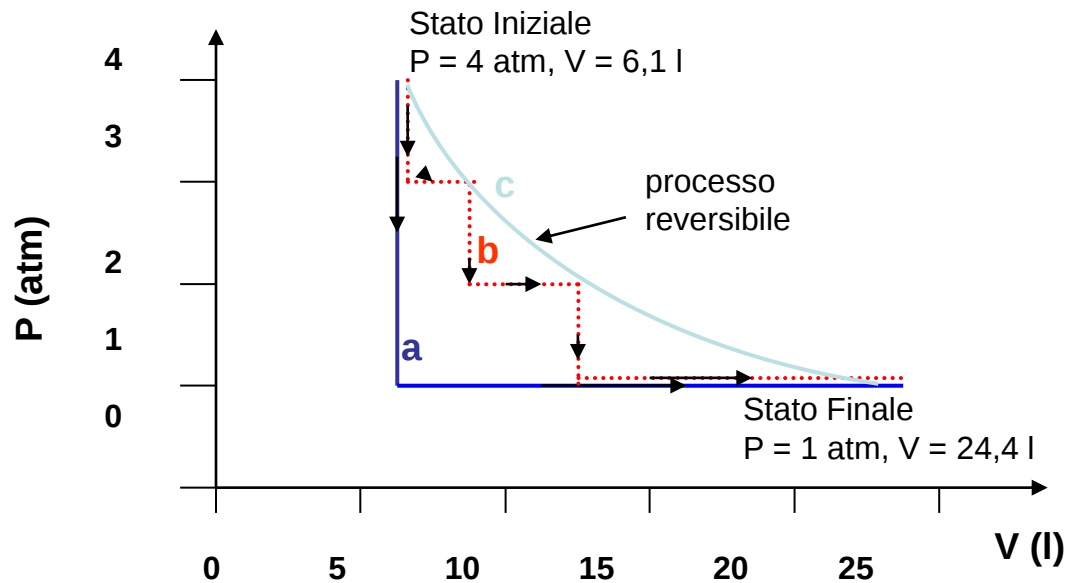
Espansione reversibile:

- decrementi infinitesimi dP
- successione di punti sulla **curva continua** nello spazio delle fasi P, V.

Trasformazioni irreversibili: linee **spezzate**.



Espansione di gas ideale a T cost



a, b Processi irreversibili: P ridotta in modo finito

c Processo reversibile: P viene ridotta di quantità infinitesime.

Per un gas ideale:

$$PV = nRT$$

Per i percorsi a e b irreversibili è già stato calcolato il valore di lavoro e calore.

Calore e lavoro per il processo reversibile c.

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{sist}} + dP$$

Pressione di Equilibrio:

$$P = nRT/V$$

Lavoro totale:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V}dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

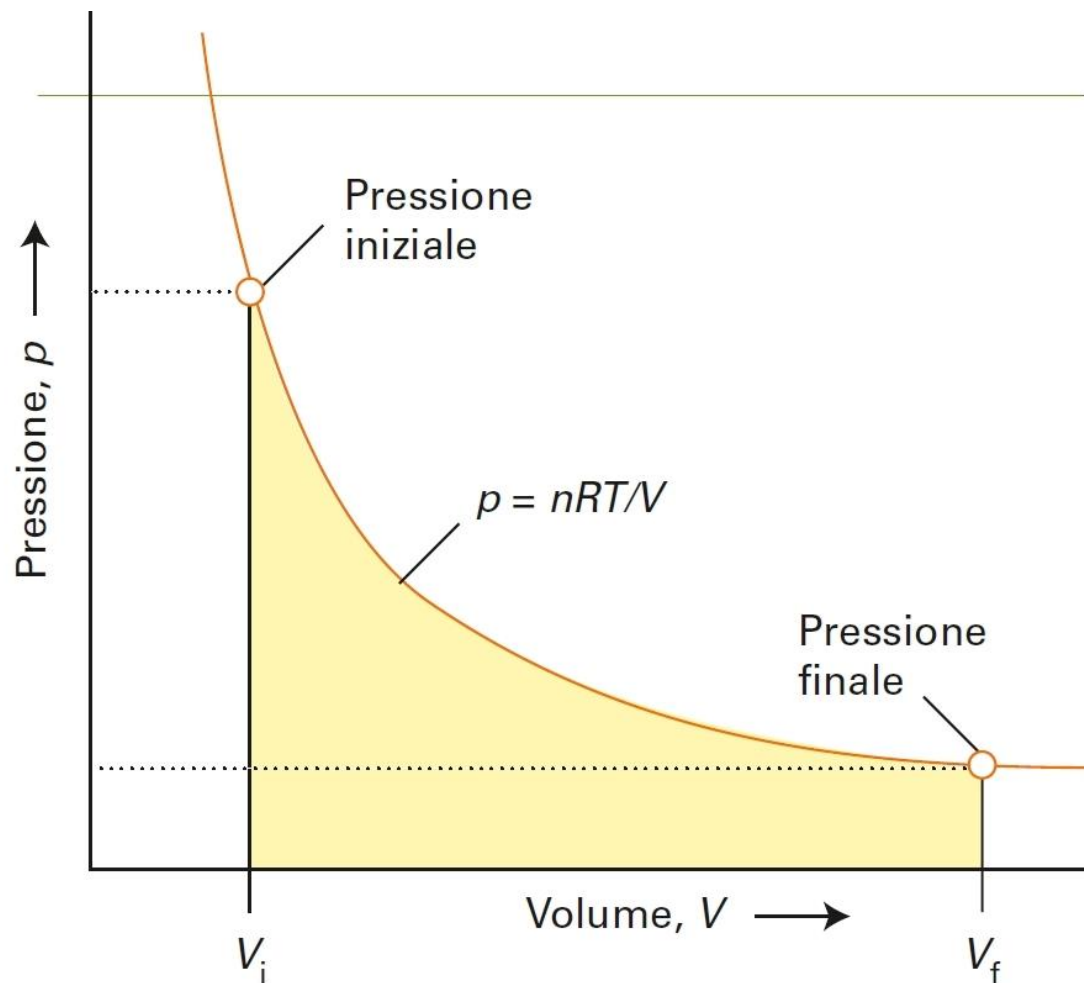


Figura 6 Il lavoro di espansione isoterma reversibile di un gas è pari all'area sottesa dalla corrispondente curva isoterma valutata tra il volume iniziale e quello finale (la zona colorata). L'isoterma mostrata qui è quella di un gas perfetto, ma la stessa relazione vale per qualsiasi gas.

$V_1 = 6,1$, $V_2 = 24,4$ l, si ha

$$w = -nRT \ln (V_2/V_1) = - (1 \text{ mol}) (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) \ln 4 = -3.440 \text{ J}$$

Gas perfetto: ($\Delta E = 0$)

$$q = +3.440 \text{ J}$$

Processo	W	q	ΔE
a: irreversibile	-1.850	+1.850	0
b: irreversibile	-2.670	+2.670	0
c: reversibile	-3.440	+3.440	0

In un processo reversibile il sistema compie il massimo lavoro possibile e gli si può trasferire la massima quantità di calore possibile.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- **Processi ciclici**
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Processi ciclici

Processi in cui stato iniziale e stato finale coincidono

$$\Delta E = w + q = 0$$

e, come conseguenza,

$$w = -q \quad \text{nei processi finiti}$$

$$dw = -dq \quad \text{nei processi infinitesimi.}$$

Nel ciclo il lavoro w fatto sul sistema viene trasformato nel calore $-q$ che il sistema cede all'ambiente.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- **Processi a volume costante**
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Processi a Volume Costante

Processo a **Volume costante** (lavoro meccanico nullo)
(in assenza di altre forme di lavoro)

$$w = 0 \quad [V = \text{cost}]$$

$$\Delta E = q \quad \text{processi finiti}$$

$$dE = dq \quad \text{processi infinitesimi}$$

In queste condizioni le variazioni di
Energia Interna sono determinate dal Calore Scambiato.

**Misura del “calore di reazione di una reazione” a V costante:
misura di ΔE**

“bomba calorimetrica” : reazioni coinvolgenti gas

Reazioni di combustione adatte per studi calorimetrici

- Rapide
- Consistente produzione di calore.

**I calori rilasciati nel corso di reazioni di ossidazione totale:
grandezze di riferimento.**

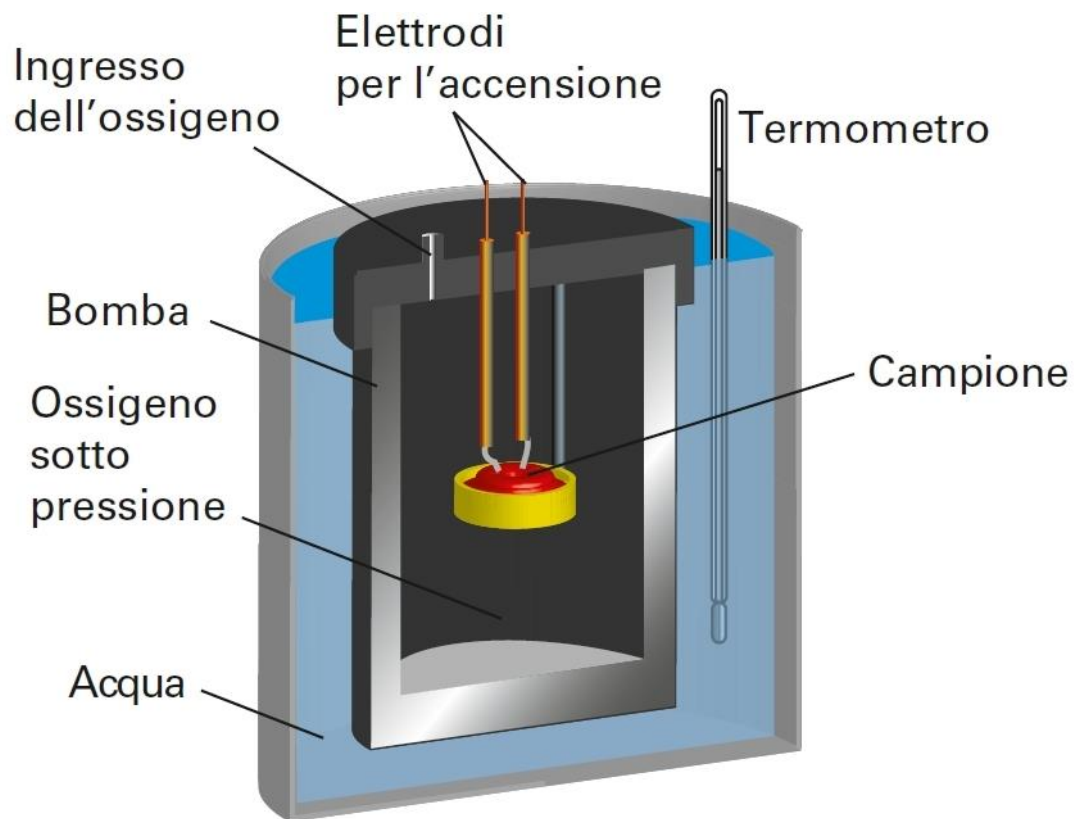


Figura 2 Una bomba calorimetrica (o calorimetro a bomba) a volume costante. La “bomba” è il recipiente centrale, abbastanza robusto da resistere a pressioni moderatamente elevate. Il calorimetro è l’intero dispositivo illustrato. Per evitare che vi siano fuoriuscite di calore nell’ambiente, il calorimetro viene immerso in un bagno d’acqua con una temperatura che viene regolata in modo continuo su quella del calorimetro in ogni istante della combustione.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- **Processi a pressione costante: l'entalpia**
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Processi a Pressione Costante

ENTALPIA

- Processo in un sistema chiuso
- P costante, V_A e V_B volumi iniziale e finale
- lavoro scambiato solo di tipo meccanico

$$w = -P(V_B - V_A)$$

Per il 1° Principio: $\Delta E = E_B - E_A = q - P(V_B - V_A)$

da cui si ricava: $(E_B + PV_B) - (E_A + PV_A) = q$

Se poniamo

$$H = E + PV$$

si ha:

$$H_B - H_A = \Delta H = q$$

Processo infinitesimo

$$dH = dq$$

La funzione **H**

- **estensiva** (lo sono E e PV)
- **determinata solo dallo stato del sistema (come E, P e V)**

→ **H è funzione di stato detta ENTALPIA**

molto più facile operare a $P = \text{cost}$ che a $V = \text{cost}$;

in particolare per sistemi allo stato liquido o solido

Esempi di processi a $P = \text{cost}$ in sistemi chiusi :

- celle galvaniche che lavorano a pressione atmosferica;
- reazioni chimiche a pressione atmosferica;
- liquido che condensi sotto la pressione del proprio vapore.

In tutti questi casi le variazioni di Entalpia (ΔH) sono misurate dal calore scambiato nel processo.

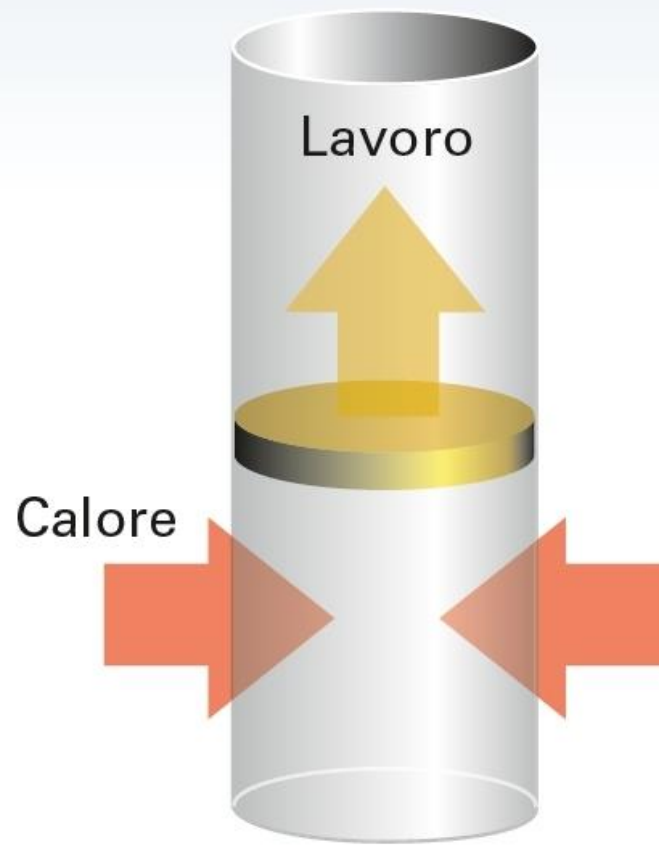


Figura 1 La variazione di energia interna di un sistema che è libero di espandersi o di contrarsi non è pari all'energia fornita sotto forma di calore, perché una certa parte dell'energia può sfuggire nell'ambiente come lavoro. Tuttavia, la variazione di entalpia del sistema in queste condizioni è pari all'energia fornita sotto forma di calore.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Calori standard di formazione
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

NB Entalpia funzione di stato:

- a qualsiasi processo è associato un valore definito di ΔH
- solo per i processi a $P = \text{cost}$ vale la relazione

$$\Delta H = q$$

E $\equiv$ energia interna

(utile per processi a $V = \text{cost}$)

H $\equiv$ entalpia

(utile per processi a $P = \text{cost}$).

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

Il termine $P\Delta V$ nel caso di solidi e liquidi trascurabile (variazioni di V piccole).

Nel caso di gas e vapori $P\Delta V$ importante

$$H = E + PV$$

Legge dei gas

$$H = E + nRT$$

Reazione che produce o consuma gas (a T costante)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Attenzione, vale solo nel caso in cui la variazione di volume è legata alla formazione o scomparsa di moli di gas!!

Esempio

Calcolare ΔH e ΔE per la vaporizzazione di 1 mole di H_2O a 1 atm.

A $P = 1 \text{ atm}$ la vaporizzazione si realizza a 100 °C.

Il calore richiesto per la vaporizzazione di 1 mole di H_2O (18 g) è 40,7 kJ.

Calcolo di ΔH .

$P = \text{cost.}$ Quindi:

$$\Delta H = 40.700 \text{ J mol}^{-1}$$

Calcolo di ΔE .

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

$$\text{da cui } \Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

- termine $P\Delta V$.

volume molare dell' $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (~ 18 ml) trascurabile rispetto al volume molare del vapore d'acqua; a 373°C : (*Charles)

$$\Delta V = V_v - V_l \cong V_v = 22.400 \cdot 373 / 273 = 30.600 \text{ ml}$$

$$\text{da cui } P\Delta V = (1 \text{ atm}) \frac{101.325 \text{ N m}^{-2}}{1 \text{ atm}} (30.600 \text{ ml}) \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ ml}} = 3.100 \text{ J}$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = 40.700 - 3.100 = 37.600 \text{ J mol}^{-1}$$

NB:

$\Delta H > \Delta E$ (differenza sostanziale perché ho un gas)

ΔH contiene il lavoro di espansione contro l'atmosfera

Esempio di processo a volume costante: cononut explosion
<http://www.youtube.com/watch?v=Fl6-kqVyOqM>

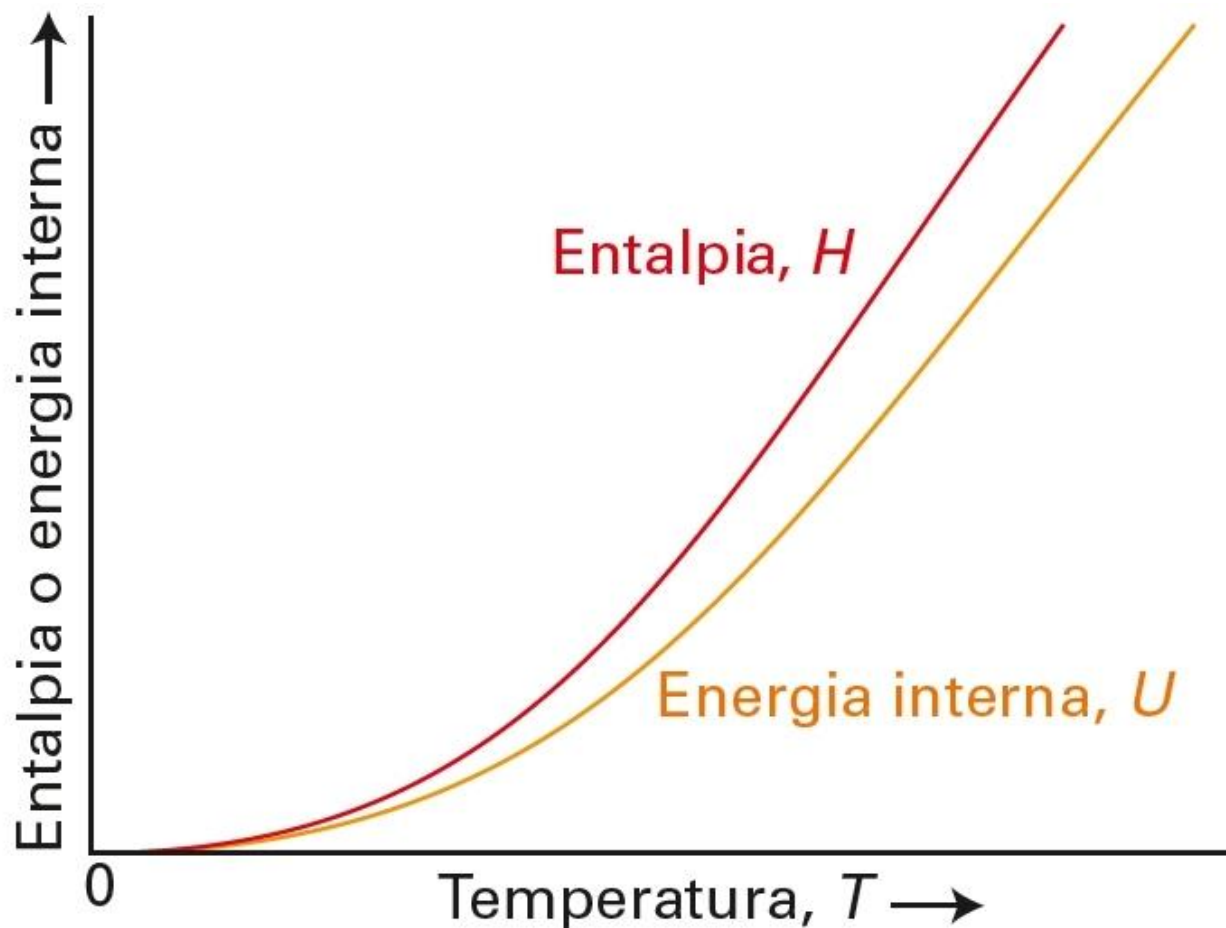


Figura 2 L'entalpia di un sistema aumenta quando la sua temperatura cresce. Si noti che l'entalpia è sempre maggiore dell'energia interna del sistema, e che questa differenza aumenta con la temperatura.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- **Termochimica**
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Termochimica

Studio delle variazioni di energia nei processi chimici.

Conoscere le variazioni di energia associate ai processi per

- **Applicazioni pratiche**
- **Comprensione teorica**
- **Giudicare l'utilità di un processo conoscendone il costo energetico**
- **Dedurre la natura dei legami e delle forze intermolecolari**

In termochimica si utilizza l'ENTALPIA

A P cost

$$\Delta H = q$$

ΔH e q hanno lo stesso segno:

Per convenzione un processo endotermico ha

$$q > 0 \text{ e quindi } \Delta H > 0$$

Processo endotermico

$$\Delta H > 0$$

Processo esotermico

$$\Delta H < 0$$

Es Fusione e evaporazione sono endotermici

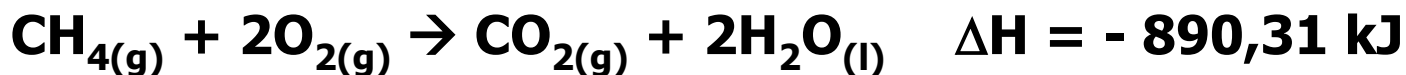
Cristallizzazione e condensazione sono esotermici

Equazioni Termochimiche e Calori di Reazione

Equazioni chimiche: formule, stechiometria e contributi energetici: i ΔH

NB: ΔH dipende dagli stati di aggregazione

Ad es., per la combustione del metano:



Es. **Vaporizzazione** dell'acqua a 298 K



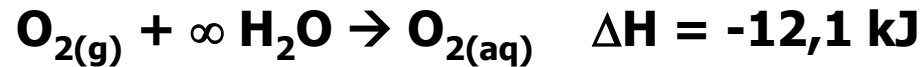
ΔH_{298} : calore di vaporizzazione a 298 K

Valore alto per H_2O rispetto ad altri liquidi

Es. Dissoluzione di una sostanza in un solvente.

Per soluzioni concentrate, il calore assorbito o ceduto dipende dalla concentrazione stessa.

Si usa il dato ottenuto per soluzioni molto diluite. Ad es.:



Es. Denaturazione delle proteine

ΔH di denaturazione è spesso elevata. Si riferisce ΔH al numero di residui amminoacidi

Es: transizione nativo $\rightarrow$ denaturato nel caso di:

Chimotripsinogeno_(in soluz. acida) $\Delta H = 163 \text{ kJ mol}^{-1} = 0,66 \text{ kJ}$ per residuo amminoacido

e per

β **lattoglobulina**_(mole 37.000 g in soluz.acida di urea) $\Delta H = -88 \text{ kJ mol}^{-1} = -0,31 \text{ kJ}$ per residuo

Differenza tra processi “fisici” e chimici

Processi “**fisici**” **non comportano rottura o formazione di legami chimici,**

es vaporizzazione, soluzione, denaturazione

- **quantità di calore piccole: decine di kJ per mole**
- **reazioni chimiche: centinaia di kJ per mole**

Processi biologici:

reazioni chimiche con riarrangiamenti di legami senza variazione del numero di tali legami

effetti di solvatazione: interazioni molecola/ambiente circostante

Es: processi di Idrolisi: il n° totale di legami chimici non varia

298 K e pH = 7



$$\Delta H = -4,6 \text{ kJ}$$

Molte reazioni biologiche sono guidate dalla idrolisi di adenosintrifosfato:



$$\Delta H = -24,3 \text{ kJ}$$



Valori di ΔH piccoli.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

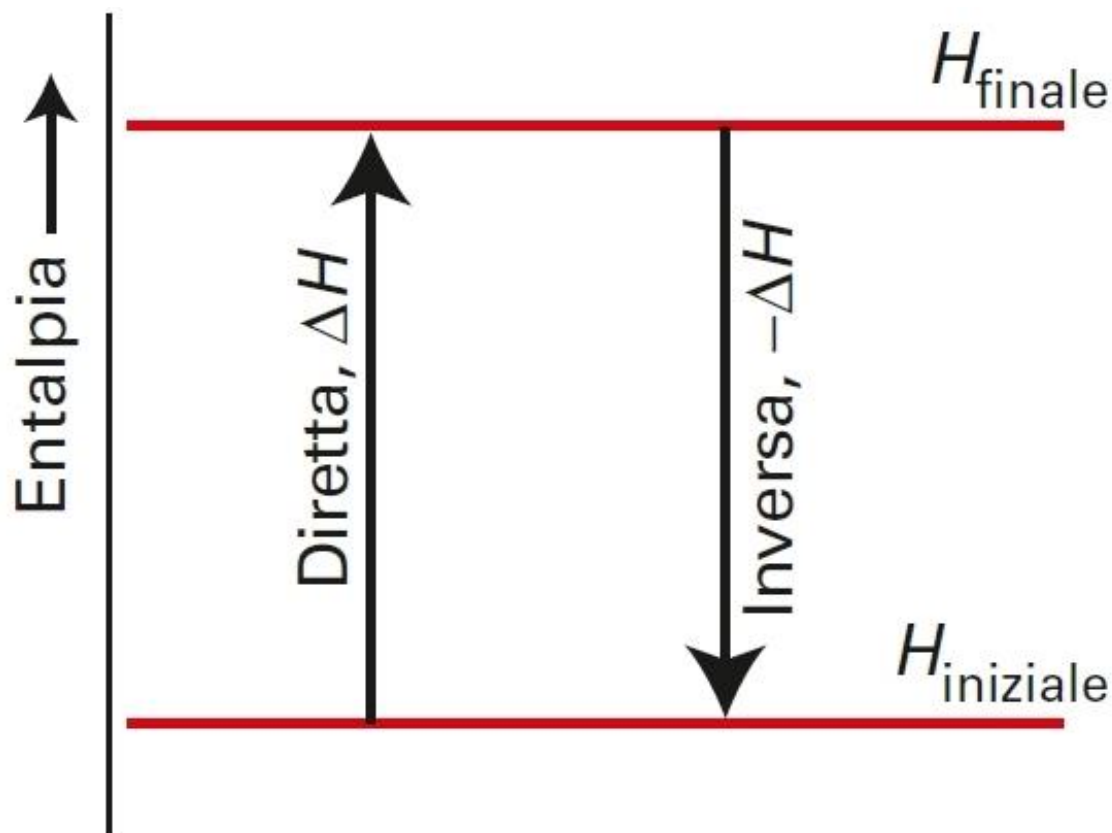


Figura 2 Un'implicazione del primo principio è che la variazione di entalpia che accompagna il processo inverso è l'opposto della variazione di entalpia del processo diretto.

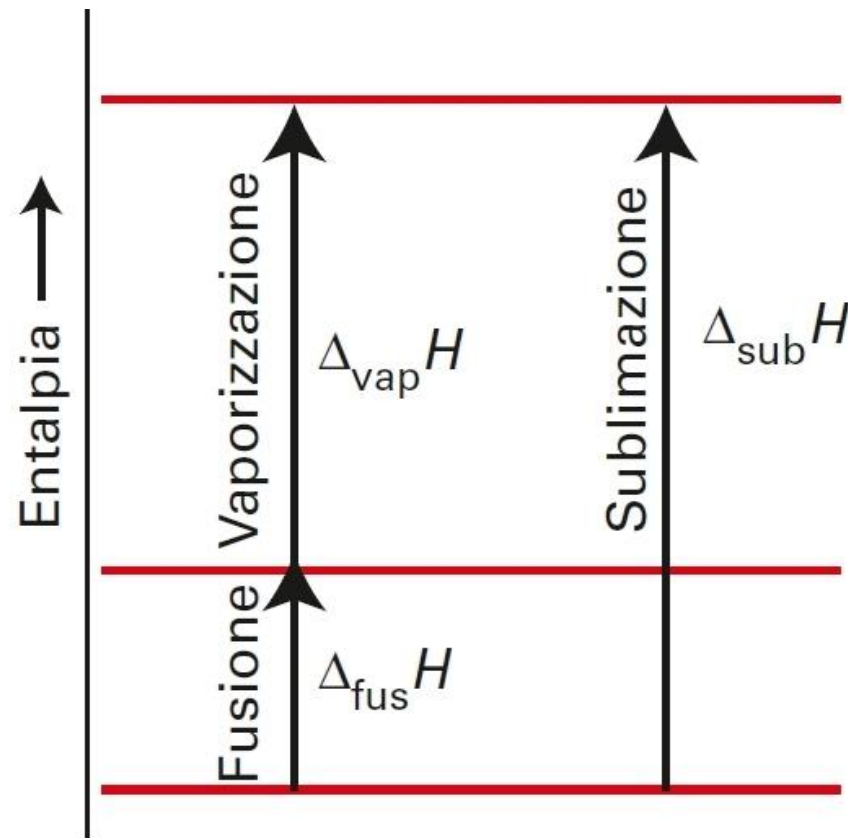


Figura 3 L'entalpia di sublimazione a una determinata temperatura è la somma delle entalpie di fusione e vaporizzazione a quella temperatura. Un'altra implicazione del primo principio è che la variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia degli ipotetici passaggi in cui il processo può essere suddiviso.

LEGGE DI HESS

Le variazioni di entalpia (**funzione di stato**) dipendono solo da stato iniziale (**reagenti**) e finale (**prodotti**) e non dal cammino percorso

L'entalpia standard di una reazione è la somma delle entalpie standard delle reazioni, considerate alla medesima temperatura, nelle quali è concepibile scomporre la reazione complessiva

Posso dedurre l'entalpia di un processo dalle entalpie dei processi collegati.

Penso alle equazioni termochimiche come equazioni algebriche e le combino per eliminare grandezze intermedie

Valida anche per processi fisici.

CALORI STANDARD DI FORMAZIONE

Misura del ΔH di tutte le reazioni possibili.... (**calorimetro**)

Valori di ΔH tabulati...

Soluzione pratica

Considero la variazione di entalpia associata alla formazione di un composto partendo dagli elementi necessari.

ENTALPIA STANDARD (o calore) di Formazione del composto:



Contenuto entalpico molare del composto rispetto ai suoi elementi

È una grandezza intensiva, relativa alla formazione di 1 mole di prodotto

ΔH° indica che ci si riferisce a **condizioni standard**
elementi nella forma stabile (stato di riferimento) a **1 bar e**
25 °C

per il Carbonio il riferimento è la grafite: C_{gr}

**I calori standard di formazione degli elementi sono
arbitrariamente posti pari a zero**

Es: formazione di CO_2 :



Nelle tavole il calore standard di formazione di CO_2 è:

$$\Delta H^\circ_f = -393,51 \text{ kJ}$$

LEGGE DI HESS

Le variazioni di entalpia (**funzione di stato**) dipendono solo da stato iniziale (**reagenti**) e finale (**prodotti**) e non dal cammino percorso

L'entalpia standard di una reazione è la somma delle entalpie standard delle reazioni, considerate alla medesima temperatura, nelle quali è concepibile scomporre la reazione complessiva

Posso dedurre l'entalpia di un processo dalle entalpie dei processi collegati.

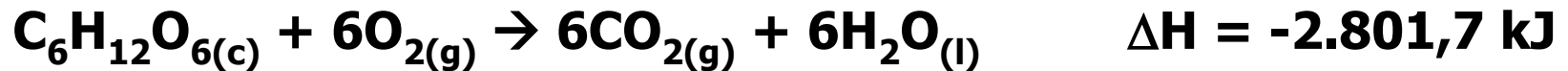
Penso alle equazioni termochimiche come equazioni algebriche e le combino per eliminare grandezze intermedie

Valida anche per processi fisici.

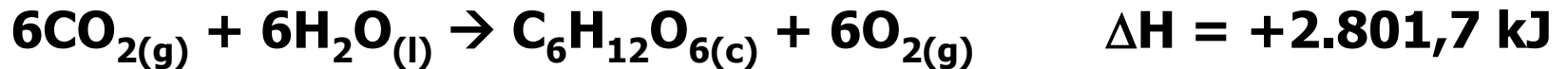
Es GLUCOSIO

calore di formazione non determinabile per via calorimetrica,

Si usano i dati sui calori di combustione:



Inverto la reazione (formazione da CO₂ e H₂O)



Cerchiamo la ΔH di formazione dagli elementi

Utilizzo i calori di combustione di grafite e di idrogeno



Risultato:

somma algebrica delle equazioni termochimiche, eliminando le grandezze intermedie (Legge di Hess)

Tutti i ΔH°_f sono riferiti alla stessa base, cioè agli **elementi!**

NB: **la differenza tra entalpie di prodotti e reagenti prescinde dalla scelta arbitraria degli elementi come sostanze di riferimento.**

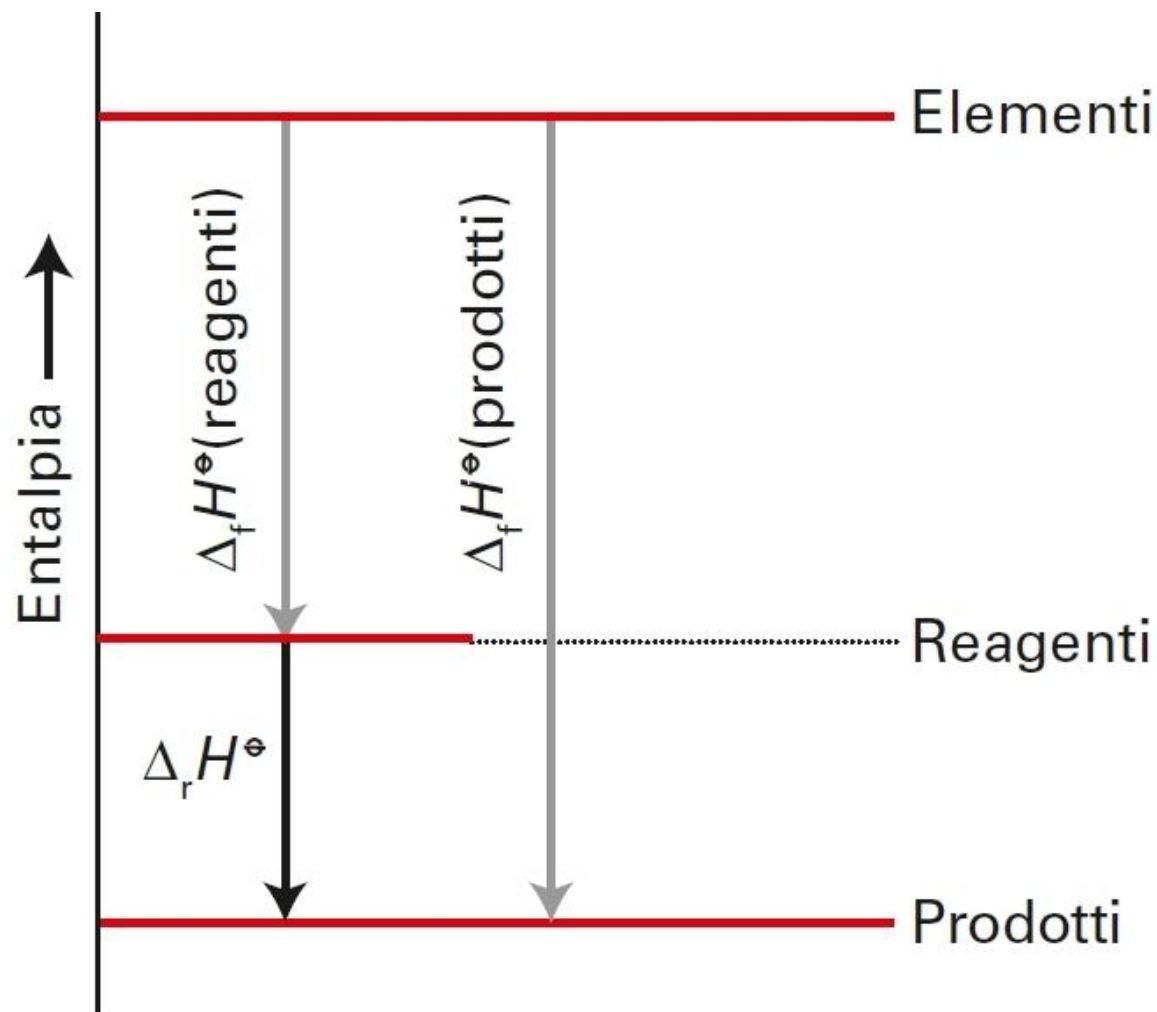


Figura 3 Un'entalpia di reazione può essere espressa come la differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e dei reagenti.

Es.



ΔH di reazione come somma e sottrazione dei ΔH di formazione di tutti i componenti

• ammetto che la reazione si svolga “disfacendo” i reagenti nei propri elementi e poi formando i prodotti a partire da questi ultimi.

$$\Delta H^0_{\text{reaz}} = \sum \left(\nu_i \Delta H_i^0_{\text{form}} \right)_{\text{prod}} - \sum \left(\nu_i \Delta H_i^0_{\text{form}} \right)_{\text{reag}}$$

ν = coefficiente stechiometrico

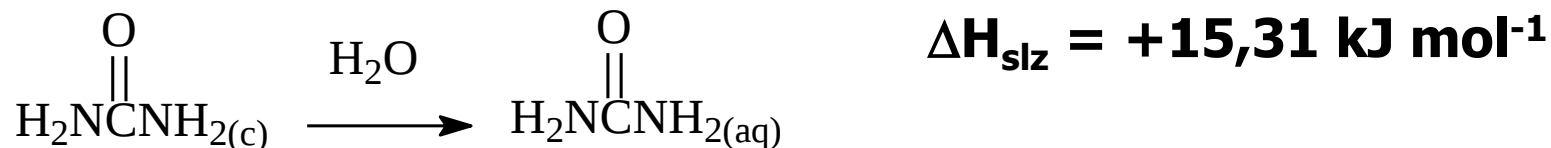
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(l)}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{N}_{2(g)}) - [2 \Delta_f H^\circ(\text{HN}_{3(l)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(g)})]$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [(-187,8) + 4(0)] \text{ kJ mol}^{-1} - [2(264) + 2(90,25)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Calori Standard di Formazione di Soluti in Soluzioni Acquose

Reazioni **in soluzione acquosa**.

Dissoluzione di urea in acqua (soluzione diluita)



$\Delta H^\circ_{\text{f(c)}}$ per l'urea cristallina

$$\Delta H^\circ_{\text{f(c)}} = -332,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f(aq)}} = \Delta H^\circ_{\text{f(c)}} + 15,31 = -332,96 + 15,31 = -317,65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

IL calore di soluzione dipende dalla concentrazione!

15,31 kJ mol⁻¹ : ottenuto per estrapolazione al limite di diluizione infinita dei calori di soluzione misurati.

Soluzioni ideali:

- assenza di **interazioni soluto – soluto**
- Situazione di elevata diluizione

Il valore calcolato:

**Calore Standard di Formazione di una Ipotetica Soluzione Ideale
Soluzione 1 Molare (o 1 molale)**

Calori per le soluzioni reali 1 M o 1 m sono **diversi da quelli tabulati per soluzioni ideali.**

Calori Standard di Soluti Ionici

Soluti **ionizzati** in soluzione, es. HCl.

Calore di formazione tabulato: $\Delta H^\circ_f = -92,31 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calore di soluzione: $-75,14 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Il calore standard di formazione di $\text{HCl}_{(\text{aq})}$:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_f(\text{HCl}, \text{aq}) &= \Delta H^\circ_f(\text{HCl}, \text{g}) - 75,14 = -92,31 - 75,14 = \\ &= -167,45 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ma HCl è dissociato:

in soluzione esistono le entità ioniche $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e non la molecola $\text{HCl}_{(\text{aq})}$.

Sperimentalmente non posso scomporre $\Delta H^\circ_{f(\text{HCl})}$ nei termini associabili alle due specie ioniche H^+ e Cl^- .

Assunzione arbitraria:

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{HCl}, \text{aq}) = \Delta H^\circ_f(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H^\circ_f(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_f(\text{Cl}^-, \text{aq}) &= \Delta H^\circ_f(\text{HCl}, \text{aq}) - \Delta H^\circ_f(\text{H}^+, \text{aq}) = -167,45 - 0 = \\ &= -167,45 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

In questo modo possono ricavare i contributi entalpici per altre specie ioniche.

Estensione ad altri sistemi ionici es: NaCl

$$\Delta H^\circ_f(\text{NaCl, aq}) = -407,10 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizzando il valore prima trovato per $\Delta H^\circ_f(\text{Cl}^-, \text{aq})$ si ha:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(\text{Na}^+, \text{aq}) &= \Delta H^\circ_f(\text{NaCl, aq}) - \Delta H^\circ_f(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \\ &-407,10 \quad - \quad (-167,45) = -239,65 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

E, ancora, per $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$:

$$\Delta H^\circ_f(\text{NaOH, aq}) = -469,60 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ da cui:}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(\text{OH}^-, \text{aq}) &= \Delta H^\circ_f(\text{NaOH, aq}) - \Delta H^\circ_f(\text{Na}^+, \text{aq}) = \\ &= -469,60 - (-239,65) = -229,95 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Valutiamo l'autoconsistenza dei dati calcolati

Reazione di neutralizzazione di acidi forti con basi forti



$\Delta H^\circ_f \text{ kJ mol}^{-1}$	0	-229,95	-285,84
--	---	---------	---------

Dai valori di ΔH°_f tabulati calcolo il calore di neutralizzazione:

$$\Delta H = -285,84 - (-229,94) = -55,90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Valore in accordo con le **misure sperimentali della entalpia di neutralizzazione** (estrapolazione a diluizione infinita)

Elettroliti deboli

Es. Acido Acetico per il quale si sa che

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = -484,21 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

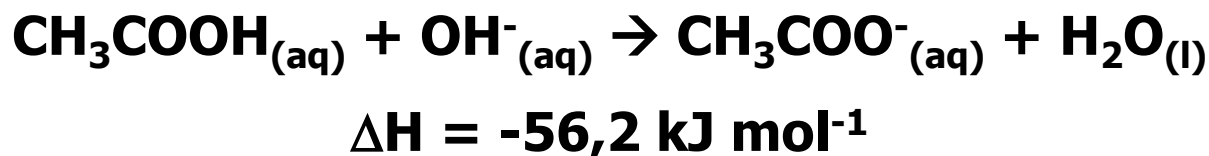
In soluzioni moderatamente diluite (ad es. 0,01 M) pochissimo acido è dissociato. Il calore di soluzione misurato è $-1,05 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Combino con il calore di formazione di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})}$ per avere il calor di formazione **dell'acido acetico disciolto** (nei limiti in cui **ammettiamo che non ci sia dissociazione**):

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{aq}) = -485,26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Determinazione sperimentale:

calore neutralizzaz. soluz. diluite ac. acetico = $-56,23 \text{ kJ mol}^{-1}$



Noti ΔH°_f di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ si ha:

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{COO}^{-}, \text{aq}) = -485,60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calori di formazione per ioni prodotti da elettroliti deboli.

Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

Dipendenza di E e H dalla temperatura

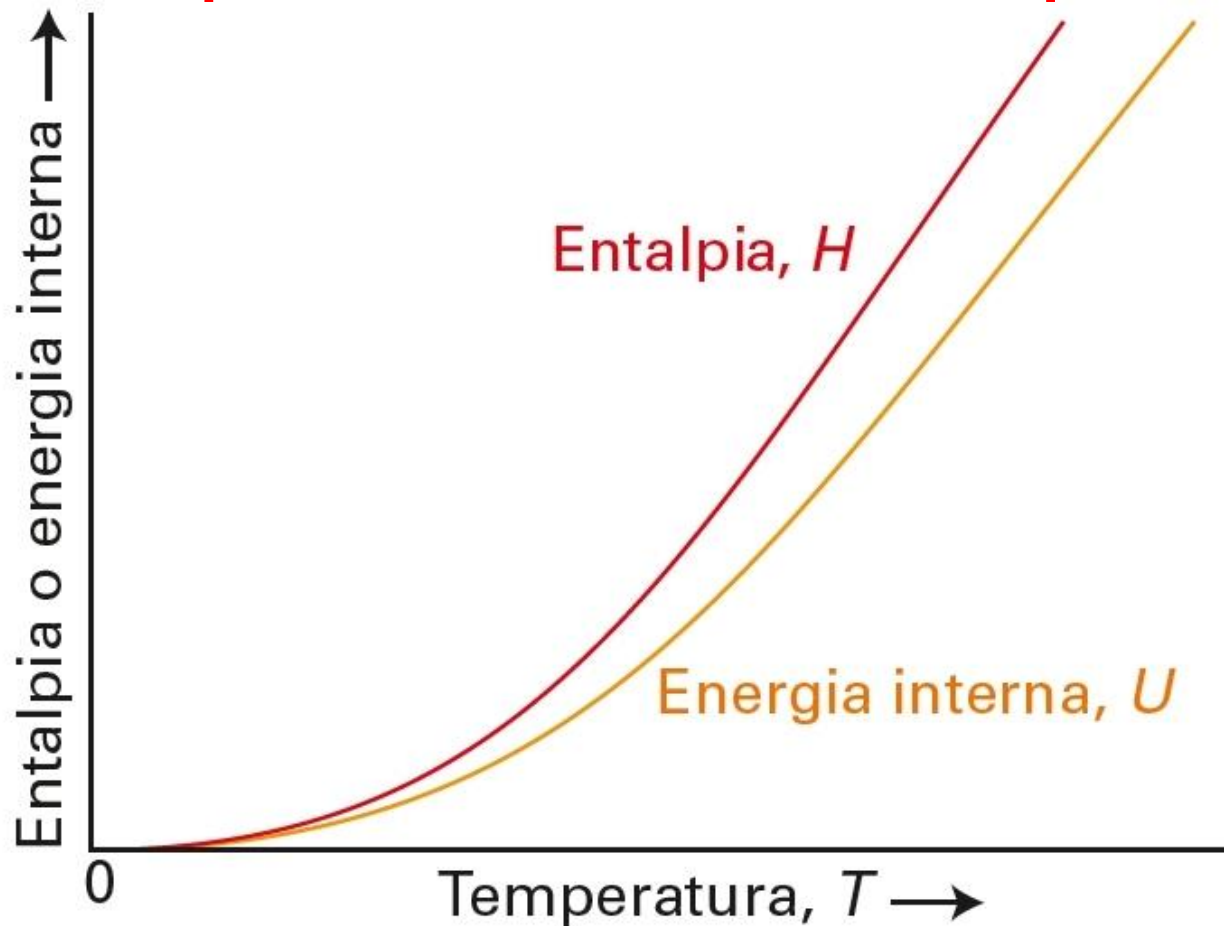


Figura 2 L'entalpia di un sistema aumenta quando la sua temperatura cresce. Si noti che l'entalpia è sempre maggiore dell'energia interna del sistema, e che questa differenza aumenta con la temperatura.

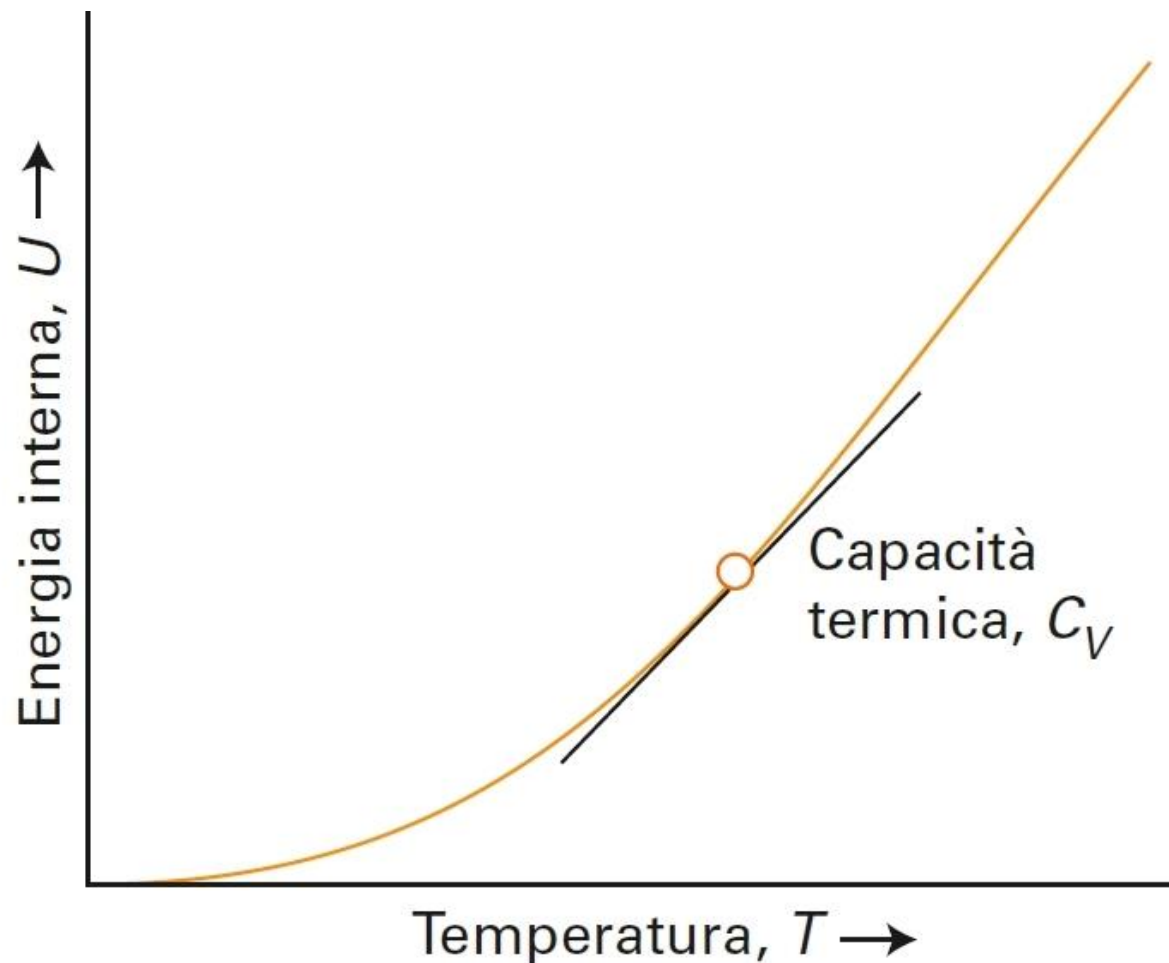


Figura 3 La capacità termica a volume costante è la pendenza di una curva che mostra come l'energia interna vari con la temperatura. La pendenza, e quindi la capacità termica, può essere differente a temperature diverse.

Derivata parziale (definizione matematica)

- funzione di più variabili
- pendenza della funzione rispetto ad una variabile, le altre costanti.
- mostra come varia una funzione quando varia una sola delle variabili,
- come varia la funzione quando cambia una delle variabili in maniera infinitesima.

- Sia F funzione di x e y;

- Variazione delle variabili dx e dy, dF:

$$dF = \left[\frac{\delta F}{\delta x} \right]_y dx + \left[\frac{\delta F}{\delta y} \right]_x dy$$

Simbolo δ : derivata parziale;

dF: differenziale di F

Derivata parziale: esempio

Es: $F = ax^3y + by^2$

$$\left[\frac{\delta F}{\delta x} \right]_y = 3ax^2y \quad \left[\frac{\delta F}{\delta y} \right]_x = ax^3 + 2by$$

$$dF = \left[\frac{\delta F}{\delta x} \right]_y dx + \left[\frac{\delta F}{\delta y} \right]_x dy$$

Quando x e y subiscono variazioni infinitesime la variazione di F è:

$$dF = 3ax^2y \, dx + (ax^3 + 2by) \, dy$$

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{E}(\mathbf{V}, \mathbf{T})$$

Esprimo E in funzione di una coppia di variabili indipendenti

$$\mathbf{dE} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{T}} \mathbf{dV} + \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{V}} \mathbf{dT}$$

Se il processo è a V= cost, si ha dV = 0 e quindi:

$$\mathbf{dE} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{V}} \mathbf{dT}$$

$C_V \equiv$ Calore Specifico a Volume Costante

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

C_V pendenza di $E(T)$

$$dE = C_V dT$$

Ma a $V = \text{cost}$

$$dE = dq$$

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

CALORI SPECIFICI

Calore specifico C

quantità di calore necessario per far aumentare di un grado la temperatura dell'unità di massa del sistema

$$C = \frac{dq}{dT} = \frac{q}{\Delta T}$$

Capacità termica: idem, riferito alla massa del campione (proprietà estensiva), e anche **capacità termica molare** (riferita ad una mole)

$$\bar{C} = \frac{C}{n}$$

rende conto della capacità di una sostanza di assorbire calore
Tende ad infinito in prossimità delle transizioni di fase

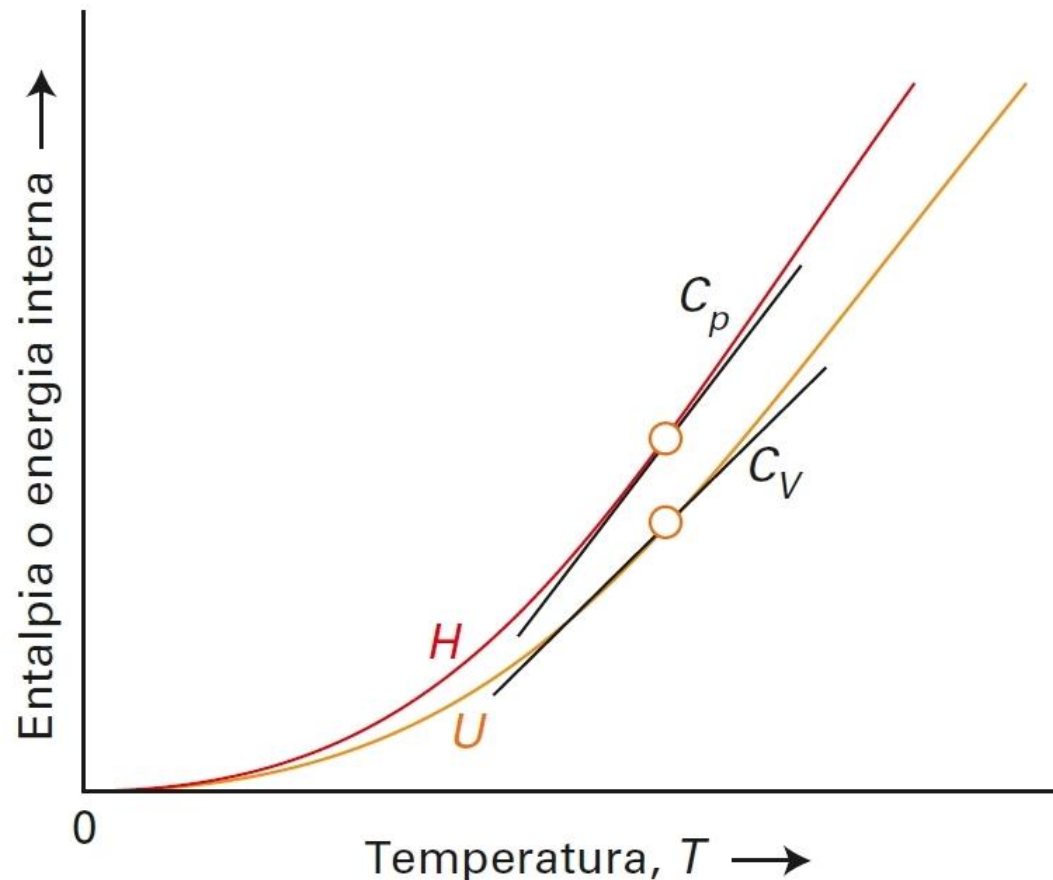


Figura 3 La capacità termica a pressione costante è la pendenza della curva che rappresenta come l'entalpia vari con la temperatura; la capacità termica a volume costante è la pendenza della corrispondente curva dell'energia interna. Si noti che (in generale) la capacità termica varia con la temperatura e che C_p è maggiore di C_v .

Esprimo la funzione di stato **Entalpia (H) come funzione della coppia di variabili indipendenti **P e T****

$$\mathbf{H \equiv H(P, T)}$$

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

Se il processo è a **P = cost**

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

Calore Specifico a Pressione Costante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

C_p pendenza di $H(T)$

$$dH = C_p dT$$

dal momento che per un processo a $P = \text{cost}$

$dH = dq$ e quindi

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Calcolo di ΔE per variazioni di T (V cost)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

Processo a V cost che porti il sistema da T_1 a T_2

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

relazione integrabile se C_V fosse costante.

Nel caso più generale è vero il contrario: C_V è funzione di T

Calcolo di ΔH per variazioni di T (P cost)

Processo a $P = \text{cost}$ che porta il sistema da T_1 a T_2

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Anche in questo caso C_p dipende dalla temperatura

Integrazione per punti:

**Diagramma dei valori di C_v o di C_p determinati
sperimentalmente in un certo range di T**

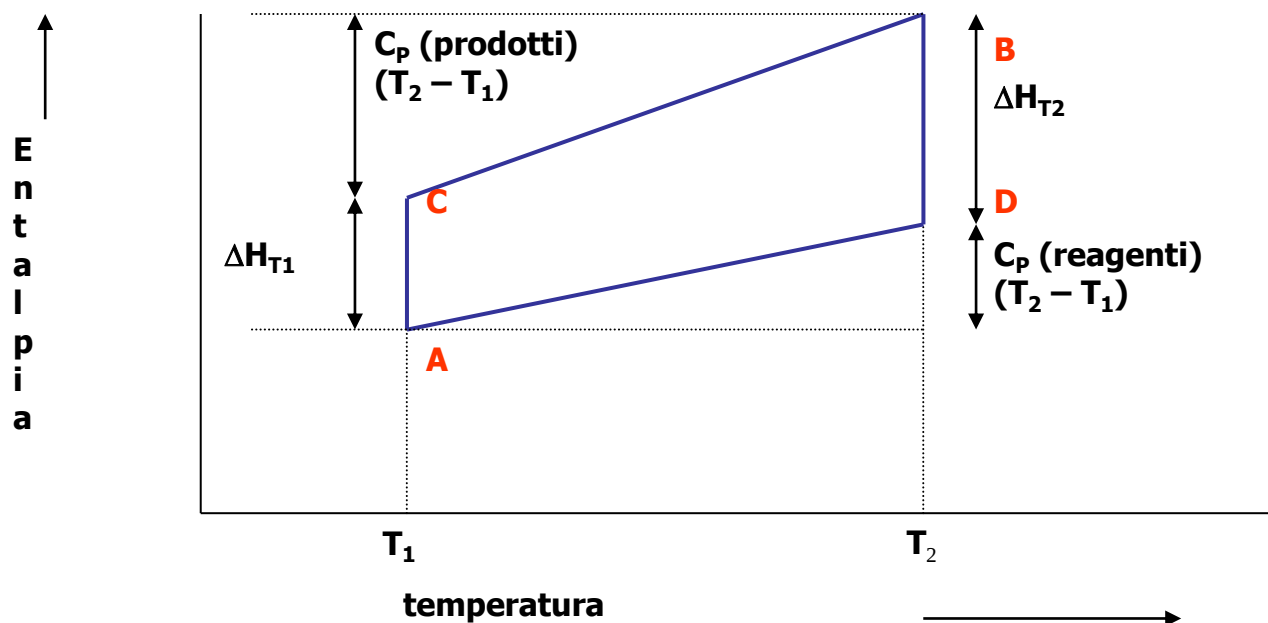
Il primo principio: applicazioni

- Variazione di energia interna in un gas ideale
- Calcolo di calore e lavoro nell'espansione di un gas
- Calcolo del lavoro in processi reversibili
- Processi ciclici
- Processi a volume costante
- Processi a pressione costante: l'entalpia
- Differenza tra ΔE e ΔH
- Termochimica
 - Legge di Hesse
- Calori specifici
 - Le derivate parziali
 - Legge di Kirchhoff

DIPENDENZA DEI CALORI DI REAZIONE DALLA TEMPERATURA

I calori di reazione ad una certa T possono essere calcolati dai calori di reazione ad un'altra T , se sono **noti i calori specifici dei reagenti e dei prodotti**. (Legge di Kirchhoff)

Si assume che C_p di reagenti e prodotti nell'intervallo $T_1 - T_2$ non dipenda dalla temperatura.



La variazione di entalpia da A a B è indipendente dal percorso
Considero le traiettorie **ACB** e **ADB**

$$\Delta H_{T1} + C_{P(\text{prodotti})} (T_2 - T_1) = C_{P(\text{reagenti})} (T_2 - T_1) + \Delta H_{T2}$$

e quindi:

avendo posto

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = C_{P(\text{prodotti})} - C_{P(\text{reagenti})}$$

Legge di Kirchhoff

In pratica i calori di reazione variano poco in piccoli intervalli di T

Spesso quindi si possono utilizzare senza correzioni i dati di ΔH°_f tabulati.

- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- **Interazioni di Van der Waals**
 - interazione tra dipoli
 - interazione ione-dipolo
 - momento di dipolo e polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

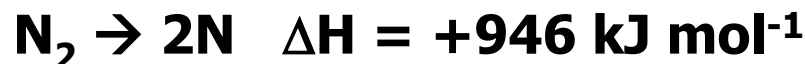
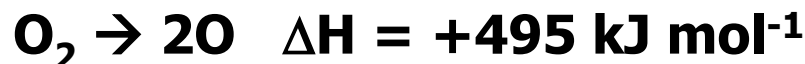
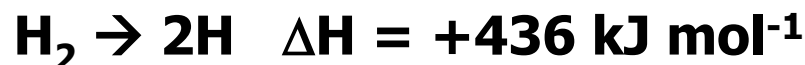
INFORMAZIONI MOLECOLARI DA DATI TERMOCHIMICI

Conoscenze sulle energie di legame
da dati termochimici e spettroscopici

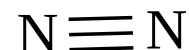
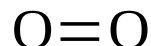
Correlazione tra ΔH e **formazione o distruzione di legami chimici.**

Molecole diatomiche

Reazioni di dissociazione di molecole diatomiche gassose:



Assumere il ΔH di queste reazioni di dissociazione come una misura dell'energia di legame nelle molecole:



Molecole poliatomiche

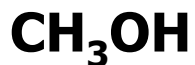
con legami uguali



l'entalpia di legame per O – H è dunque 463 kJ mol⁻¹.

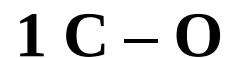
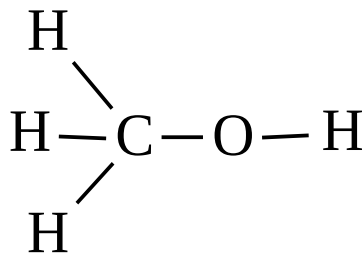
La ripartizione dell'energia totale di una molecola poliatomica in energia di legame tra atomi vicini è un'approssimazione (utile).

Legami diversi



$$\Delta H(\text{atom.}) = +2.039 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hip: entalpia per la dissociazione di 4 legami:



Non è possibile ottenere **calori rigorosamente esatti per le entalpie dei vari legami.**

approssimazione grossolana

$\Delta H(\text{C} - \text{H})$ come in CH_4

$\Delta H(\text{O} - \text{H})$ come in H_2O

Via utilizzata per i valori in Tabella.

Entalpia di legame **POSITIVA** per convenzione

Dati utili per il confronto tra le energie dei vari legami.

ENTALPIE DI LEGAMI SEMPLICI (kJ mol⁻¹)

H – H	436	C – H	415	N – H	391	O – H	463	F-F	158
H – F	563	C – C	344	N – N	159	O – O	143	Cl-Cl	243
H – Cl	432	C – Cl	328	N – O	175	O – F	212	Br-Br	193
H – Br	366	C – Br	276	N – F	270	S – H	368	I-I	151
H – I	299	C – O	350	N – Cl	200	S – S	266	Cl-F	251
		C – N	292					Br-Cl	218

Legami Doppi

C=C 615

N=N 418

O=O 497

C=O 724

Legami Tripli

C≡C 812

N≡N 946

- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- **Interazioni di Van der Waals**
 - interazione tra dipoli
 - interazione ione-dipolo
 - momento di dipolo e polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

INTERAZIONI MOLECOLARI

Interazione di Van der Waals

Energie minori rispetto a quelle associate ai legami chimici

- importanza nei sistemi biologici (enzimi)
- spesso controllano il corso delle reazioni in soluzione
- Interazioni “**SECONDARIE**” (“Primari”: legami ionici o covalenti)

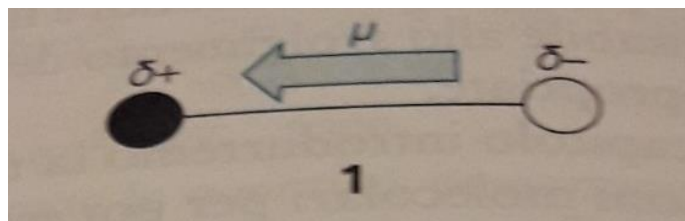
Tre categorie principali:

- ❖ **FORZE DI LONDON**
- ❖ **EFFETTI DEI MOMENTI DI DIPOLLO PERMANENTI**
- ❖ **LEGAME IDROGENO**

MOMENTI DI DIPOLO PERMANENTI

Interazioni Secondarie (forze di van der Waals)

- **Polarizzazione permanente della molecola,**
- **asimmetria non occasionale** della distribuzione di carica.



Momento di dipolo della molecola di clorobenzene

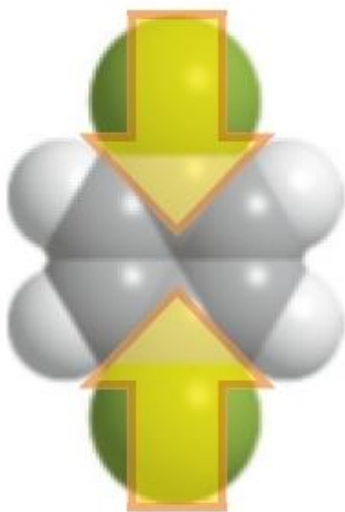
(a)

$$\mu_{\text{oss}} = 1,57 \text{ D}$$



(a)

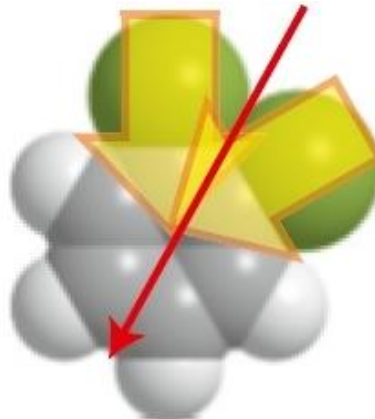
$$\mu_{\text{oss}} = 1,57 \text{ D}$$



(b)

$$\mu_{\text{calc}} = 0$$

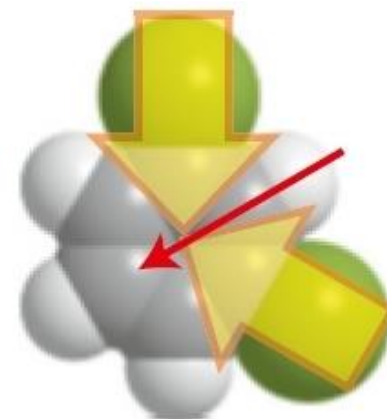
$$\mu_{\text{oss}} = 0$$



(c)

$$\mu_{\text{calc}} = 2,7 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{oss}} = 2,25 \text{ D}$$



(d)

$$\mu_{\text{calc}} = 1,6 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{oss}} = 1,48 \text{ D}$$

Figura 1 I momenti dipolo degli isomeri del diclorobenzene si possono calcolare in modo approssimato, sommando vettorialmente due momenti di dipolo del clorobenzene (1,57 D). Il risultato per l'isomero *para* è esatto (grazie alla simmetria).

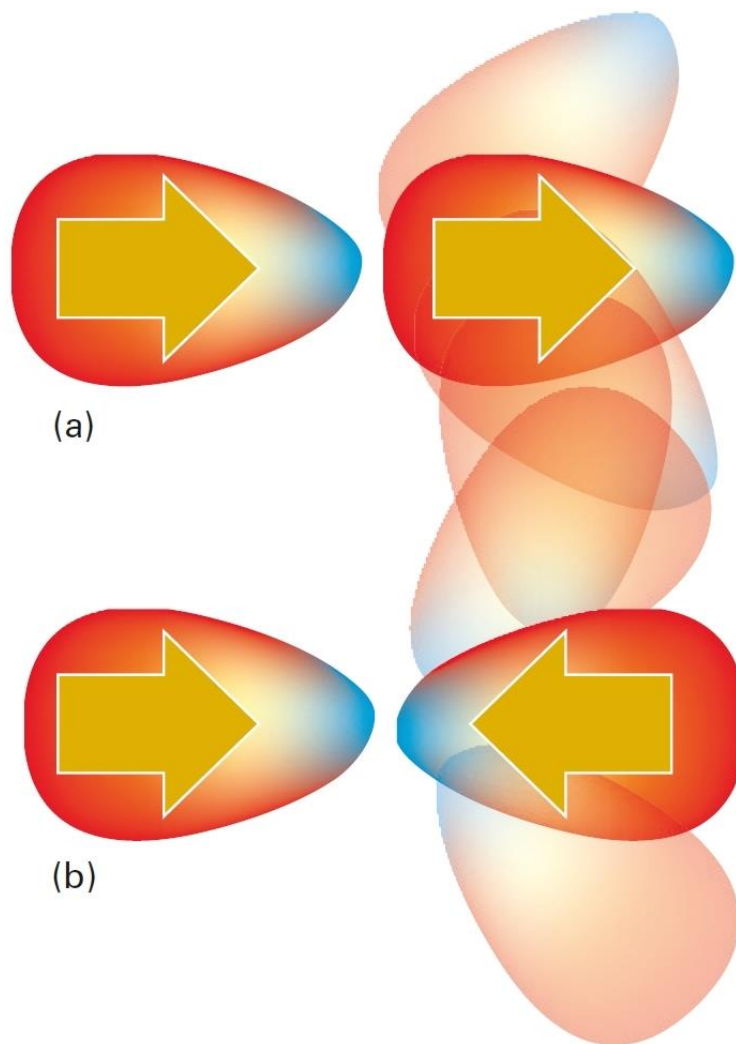


Figura 3 Interazione dipolo-dipolo. Quando una coppia di molecole può adottare tutte le orientazioni relative con uguale probabilità, le orientazioni favorevoli (a) e quelle sfavorevoli (b) si annullano e l'interazione media è pari a zero. In un fluido reale, le interazioni (a) predominano leggermente.

Interazione dipolo-dipolo rotante (fluidi)

Interazioni di Keeson

$$W_{DD}(r) \approx - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT r^6}$$

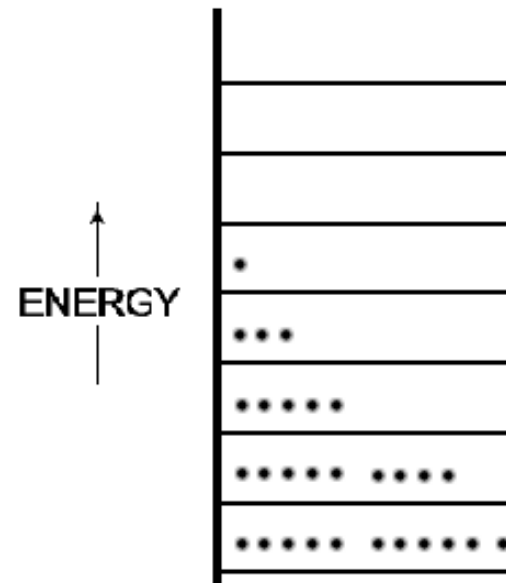
Dipende dal momento di dipolo μ (permanente) delle molecole

Proporzionale a $1/r^6$ (**corto raggio**)

Dipende dalla temperatura!!!!!!!!!!!!

Distribuzione di Boltzmann

$$\frac{n_{sup}}{n_{inf}} = e^{-\Delta E/kT}$$



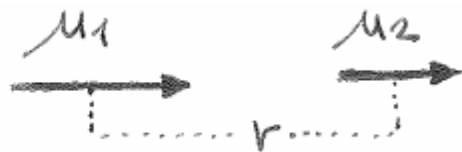
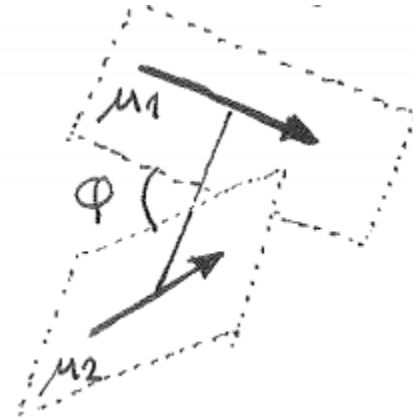
Interazione dipolo-dipolo statico

Se diminuisco il fattore termico 'blocco' i miei dipoli

L'energia di interazione dipende dall'orientazione, cioè può essere attrattiva o repulsiva



$$W. (\pi, 0, 0, \varphi) = - \frac{2 \mu_1 \mu_2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r^3}$$

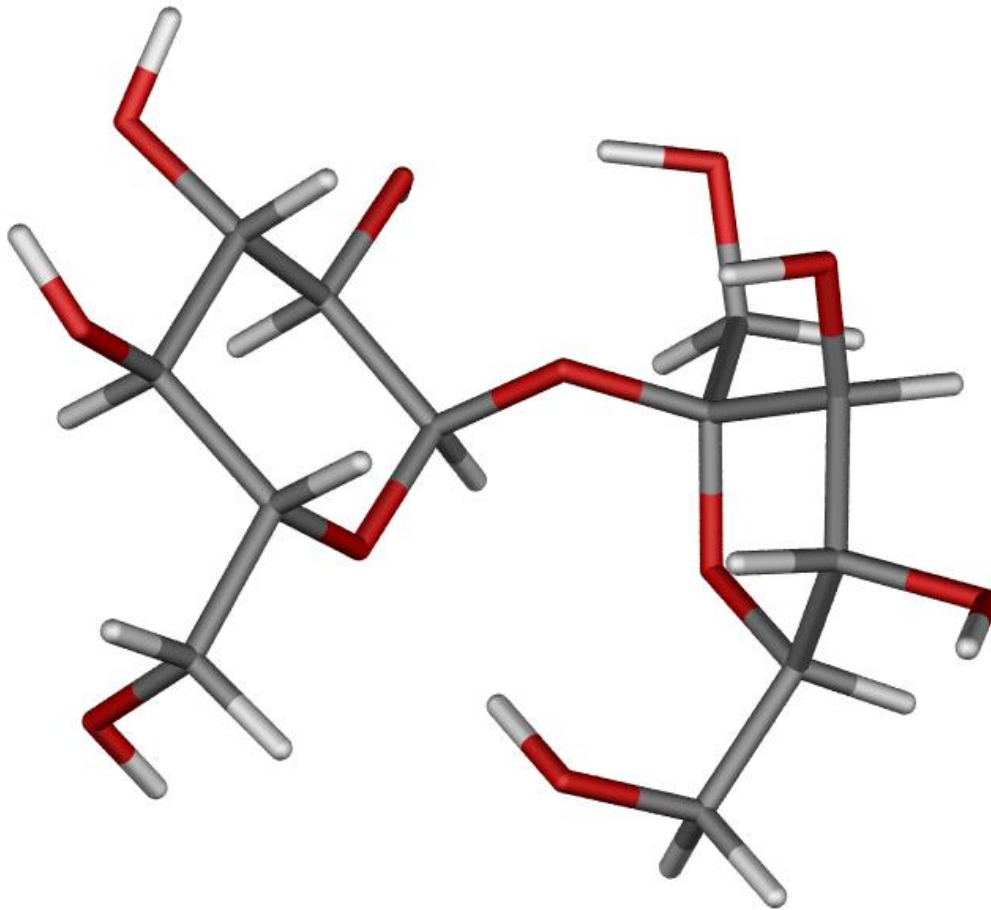


Massima interazione attrattiva

Dipende da $1/r^3$

Solidi molecolari: zucchero

Molecola del saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$



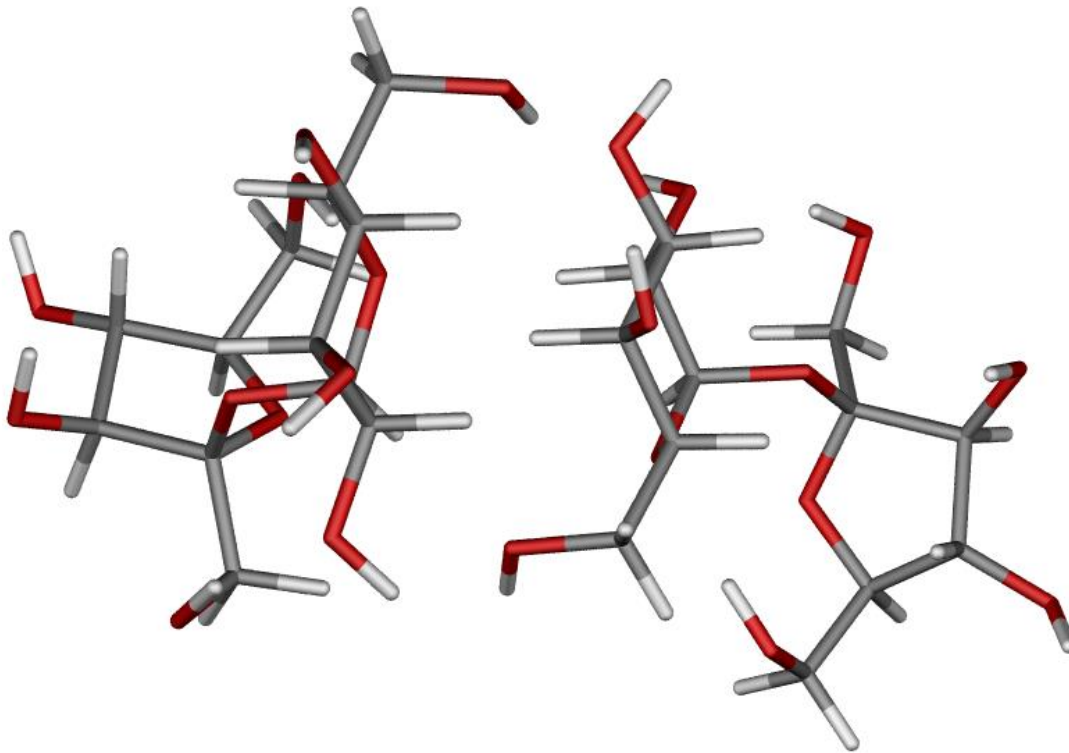
2 molecole di saccarosio interagiscono secondo una ben precisa geometria, legata ai momenti di dipolo permanenti dei singoli legami (e della molecola)

Molecole legate mediante forze deboli

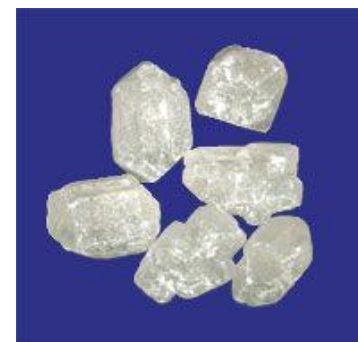
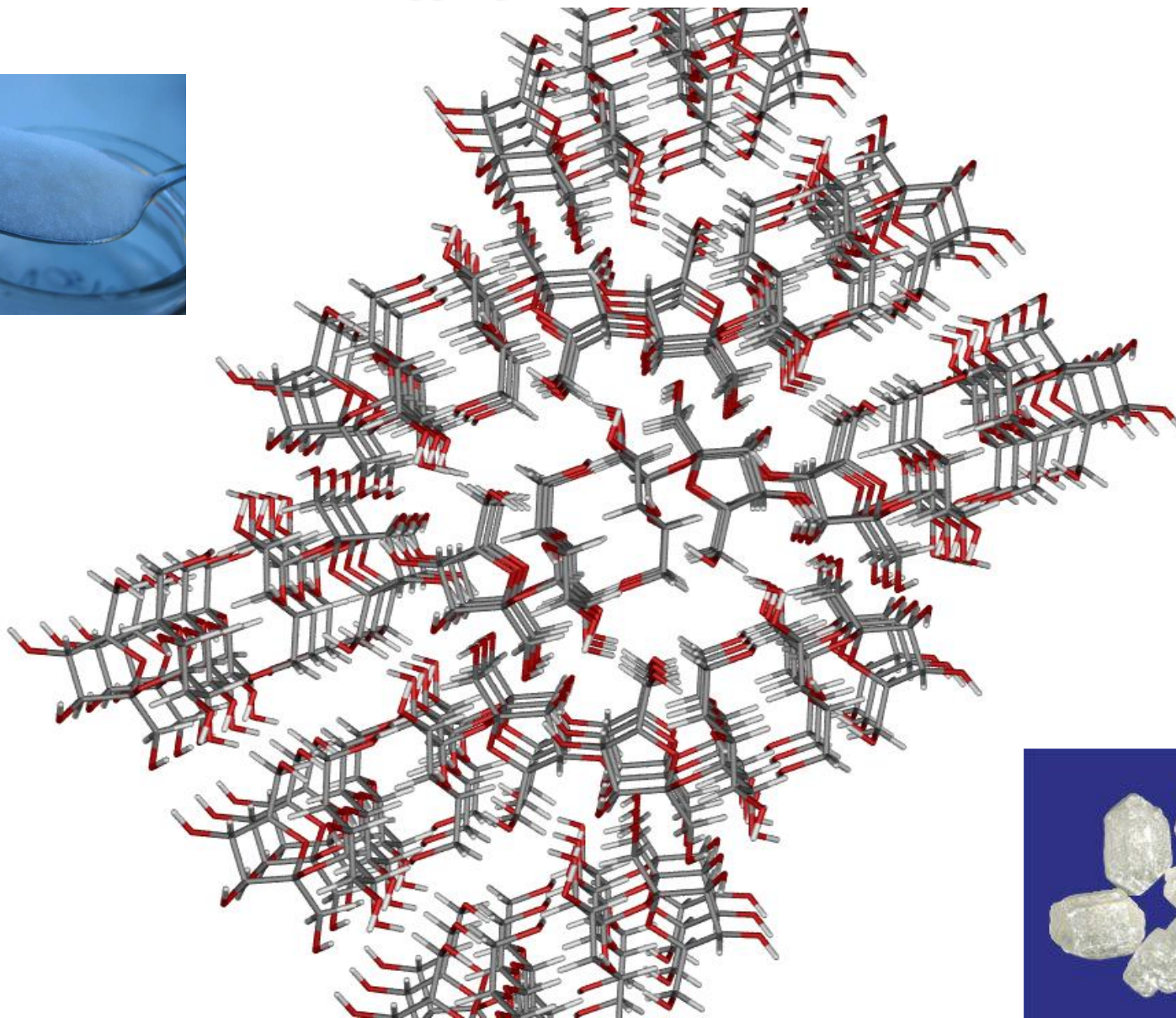
Forze di dispersione o di London
Forze di Wan der Waals:
Forze dipolo-dipolo
Legame idrogeno

Legami deboli

Bassi punti di fusione e ebollizione



Cristallo molecolare: aggregazione ordinata di molecole



- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- **Interazioni di Van der Waals**
 - interazione tra dipoli
 - interazione ione-dipolo
 - momento di dipolo e polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

Interazioni tra molecole e ioni

$$V = - \frac{\mu_1 q_2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

Dipende dalla carica q

Dal momento di dipolo μ

Proporzionale a $1/r^2$ (lungo raggio)

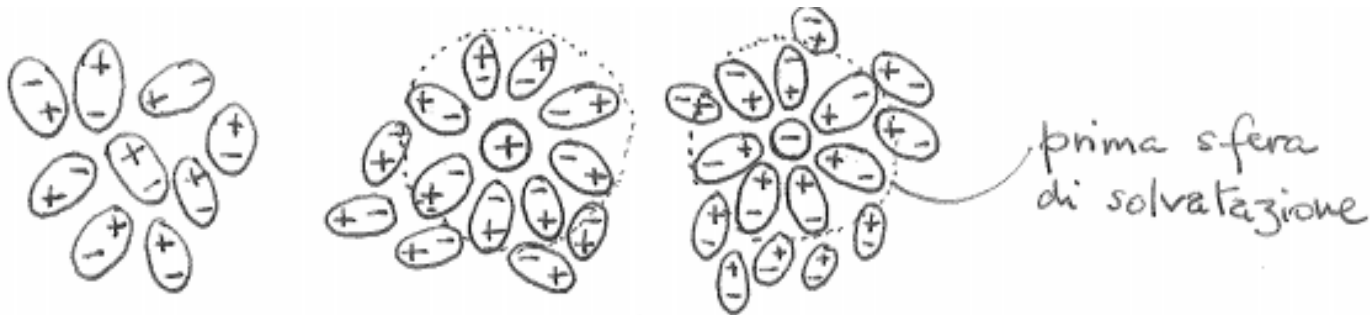


TABLE V
Hydrated radii and hydration numbers of ions in water (approximate)

Ion	Bare Ion Radius (nm)	Hydrated Radius (nm)	Hydration Number (± 1)	Lifetime (Exchange Rate) (s)
H ₃ O ⁺	—	0.28	3	—
Li ⁺	0.068	0.38	5–6	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁸
Na ⁺	0.095	0.36	4–5	10 ⁻⁹
K ⁺	0.133	0.33	3–4	10 ⁻⁹
Cs ⁺	0.169	0.33	1–2	10 ⁻¹⁰ –10 ⁻⁹
Be ²⁺	0.031	0.46	4 ^a	10 ⁻³ –10 ⁻²
Mg ²⁺	0.065	0.43	6 ^a	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵
Ca ²⁺	0.099	0.41	6	10 ⁻⁸
Al ³⁺	0.050	0.48	6 ^a	10 ⁻¹ –1
OH ⁻	0.176	0.30	3	
F ⁻	0.136	0.35	2	
Cl ⁻	0.181	0.33	1	
Br ⁻	0.195	0.33	1	
I ⁻	0.216	0.33	0	
NO ₃ ⁻	0.264	0.34	0	
N(CH ₃) ₄ ⁺	0.347	0.37	0	

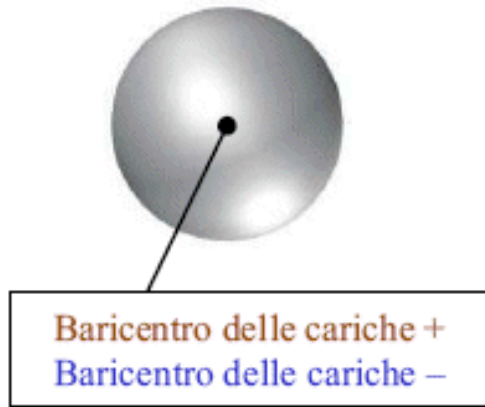
^a Number of water molecules forming a stoichiometric complex with the ion (e.g., [Be(H₂O)₄]²⁺).

Il raggio di idratazione è correlato al numero di idratazione. E' maggiore del raggio dello ione nudo; è grande per ioni piccoli e con alta carica

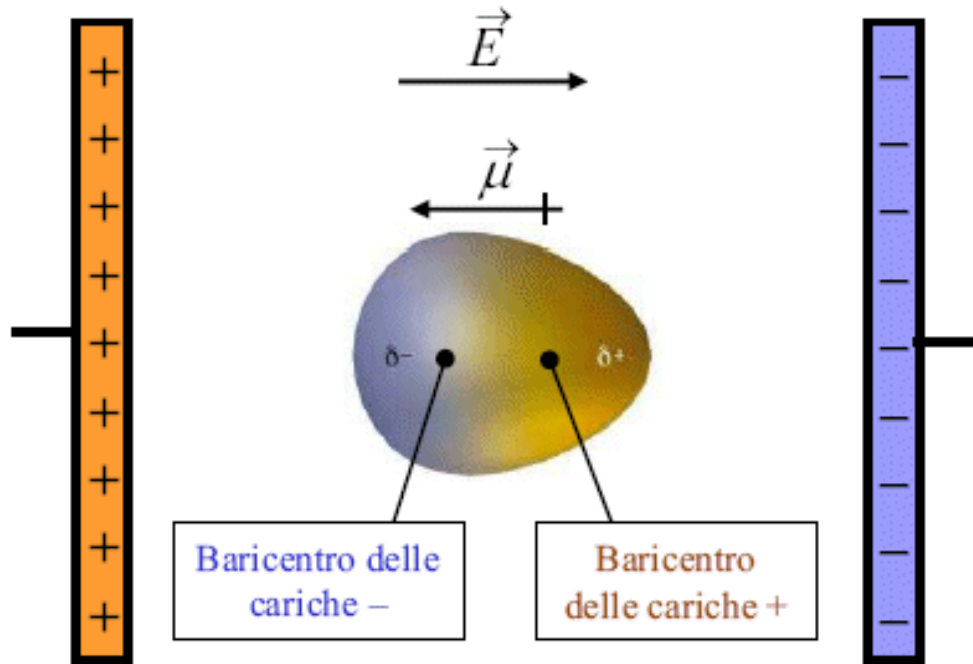
$$V = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- Interazioni di Van der Waals
 - interazione tra dipoli
 - interazione ione-dipolo
 - polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

Polarizzabilità



molecola non polarizzata



Polarizzazione in un campo elettrico E

La nuvola elettronica della molecola viene deformata ed attratta dal polo positivo. Il campo elettrico induce dunque una separazione di carica con formazione di un **dipolo indotto**. L'intensità del momento di dipolo indotto μ è direttamente proporzionale all'intensità E del campo elettrico applicato.

$$\mu = \alpha E$$

$$\mu = \alpha E$$

La costante di proporzionalità α è detta **polarizzabilità**. Il valore della polarizzabilità è caratteristico per ciascun atomo o molecola ed è una misura della facilità con cui la nuvola elettronica può essere deformata (polarizzata) da un campo elettrico.

La polarizzabilità dipende dalla forza con cui gli elettroni esterni sono vincolati al nucleo (minore è l'energia di ionizzazione, maggiore è la polarizzabilità). In altre parole, **la nuvola elettronica è tanto più facilmente polarizzabile quanto minore è la forza di attrazione che il nucleo esercita su di essa.** La polarizzabilità aumenta all'aumentare della massa e delle dimensioni della molecola.

All'aumentare della massa aumenta infatti il numero di elettroni. La carica nucleare risulta pertanto maggiormente schermata dai gusci elettronici più interni. Questo effetto di schermatura permette agli elettroni superficiali di “sentire” in misura minore la carica del loro nucleo e di risultare quindi meno legati. All'aumentare del volume aumenta la distanza degli elettroni più esterni dal nucleo e diminuisce di conseguenza la forza attrattiva su di essi esercitata dal nucleo.

- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- Interazioni di Van der Waals
 - interazione tra dipoli
 - polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

FORZE DI LONDON (dispersive)

Tipo di attrazione presente in qualsiasi tipo di molecole

Molecole prive di momento di dipolo permanente, es.

molecole monoatomiche dei gas nobili,

molecole diatomiche N_2 , O_2 , H_2

molecole poliatomiche simmetriche CO_2 , CH_4 , benzene

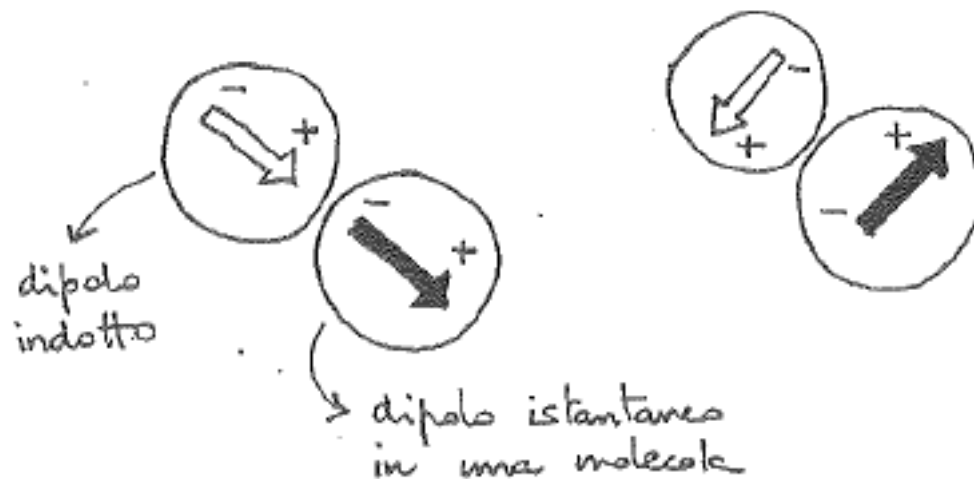
Derivano da proprietà comuni a tutti gli atomi o molecole:

➤ **“momento di dipolo istantaneo”:** in ogni istante gli elettroni possono non essere distribuiti uniformemente intorno ai nuclei

➤ **“polarizzabilità”:** distribuzione elettronica può essere distorta per la presenza di un dipolo nelle vicinanze

FORZE DI LONDON

L'attrazione fra cariche opposte bilancia e supera la repulsione fra cariche uguali



I due dipoli istantanei sono correlati e sebbene essi occorramo in differenti orientazioni a istanti diversi, l'interazione media è diversa da zero

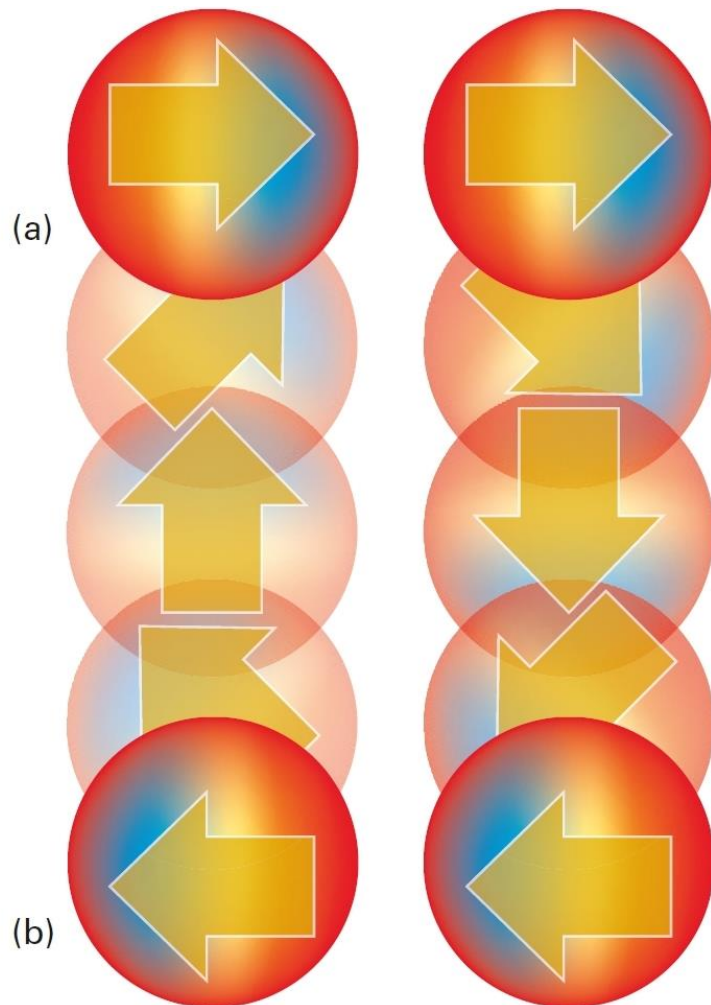
Momento di dipolo istantaneo e dipolo indotto producono forze attrattive

Forze tanto più grandi quanto maggiore è la polarizzabilità delle molecole; è legata alla fluttuazione della densità elettronica

Si ricorda che tutto il materiale prodotto è protetto da diritto d'autore; può essere utilizzato per finalità di studio e di ricerca a uso individuale e non può essere utilizzato per finalità commerciali, per finalità di lucro anche indiretto (per es. non può essere condiviso su piattaforme online a pagamento o comunque su servizi erogati a scopo di lucro o su siti che guadagnano con introiti pubblicitari).

È inoltre vietata la condivisione su qualsiasi social media di materiale coperto da diritto d'autore, salvo l'adozione di licenze Creative Commons.

Si richiama l'attenzione degli/delle studenti/studentesse a un uso consapevole e corretto dei materiali resi disponibili dalla comunità universitaria, nel rispetto delle disposizioni del codice etico di Ateneo



L'interazione didolo/dipolo
indotto è **sempre attrattiva**

Non dipende dalla
temperatura (cf Keeson)

Interazioni ubiquitarie

$$W(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01} \alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}$$

Dipende dalla polarizzabilità α e
dal potenziale di ionizzazione I

Varia con $1/r^6$: corto raggio!

Figura 4 Nell'interazione di dispersione, un dipolo istantaneo su una molecola induce un dipolo su un'altra molecola e i due dipoli interagiscono diminuendo l'energia. Le direzioni dei due dipoli istantanei sono correlate e, anche se si presentano con orientazioni diverse in istanti diversi, l'interazione media non è zero.

TABLE VI
Electronic polarizabilities α_0 of atoms,
molecules, bonds, and molecular groups^a

Atoms and Molecules					
He	0.20	NH ₃	2.3	CH ₂ =CH ₂	4.3
H ₂	0.81	CH ₄	2.6	C ₂ H ₆	4.5
H ₂ O	1.48	HCl	2.6	Cl ₂	4.6
O ₂	1.60	CO ₂	2.6	CHCl ₃	8.2
Ar	1.63	CH ₃ OH	3.2	C ₆ H ₆	10.3
CO	1.95	Xe	4.0	CCl ₄	10.5
Bond Polarizabilities					
Aliphatic	C—C	0.48	C=C	1.65	
Aromatic	C≡C	1.07	N—H	0.74	
Aliphatic	C—H	0.65	C—Cl	2.60	
Molecular Groups					
	C—O—H	1.28	CH ₂	1.84	
	C—O—C	1.13	C=O	1.36	

^a Polarizabilities α_0 are given in units of $(4\pi\epsilon_0) \text{ \AA}^3 = (4\pi\epsilon_0)10^{-30} \text{ m}^3 = 1.11 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$. Note that when molecules are dissolved in a solvent medium their polarizability can change by up to 10%. Data compiled from Denbigh (1940), Hirschfelder *et al.* (1954), and Smyth (1955).

	μ (Debie)
Ar, He, Xe	0
CCl ₄	0
C ₆ H ₆	0
H ₂	0
H ₂ O	1,85
NH ₃	1,47
HCl	1,08
HBr	0,80
HI	0,42

Le forze di London sono in genere maggiori tra molecole con molti elettroni

Sostanze apolari

	bp (K)	Calori di vaporizzazione kJ mol ⁻¹
Elio (He)	4,21	0,84
Argon (Ar)	87,2	6,52
Xenon (Xe)	165,1	12,64
Cloro (Cl ₂)	239,1	20,41
Bromo (Br ₂)	323,0	29,2
Metano (CH ₄)	111,7	9,27
Etano (C ₂ H ₆)	184,5	14,71
Benzene (C ₆ H ₆)	353,2	30,76

benzene



BPt: 80 °C

naftalene



BPt: 218 °C

anthracene

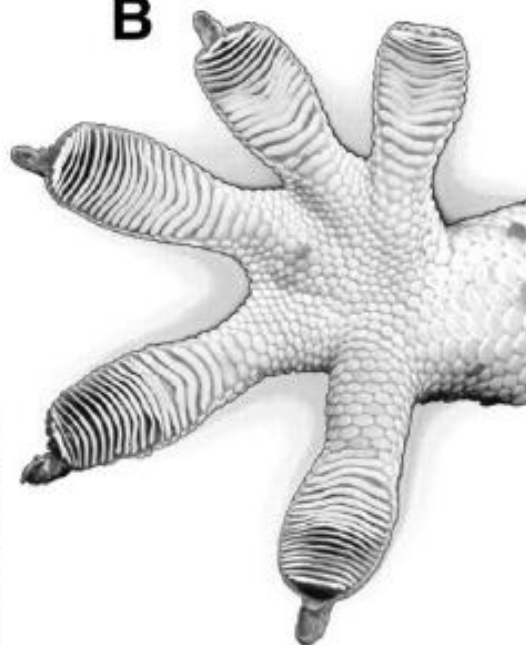


BPt: 354 °C

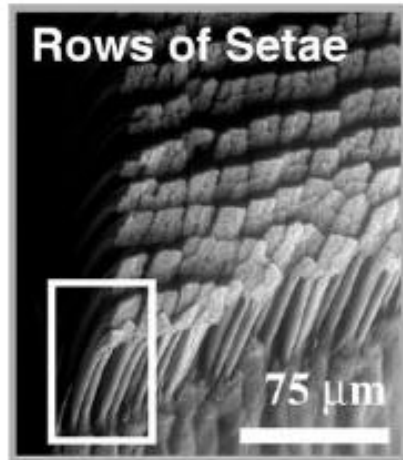
A

Force
Perpendicular
to Surface
(Detachment)

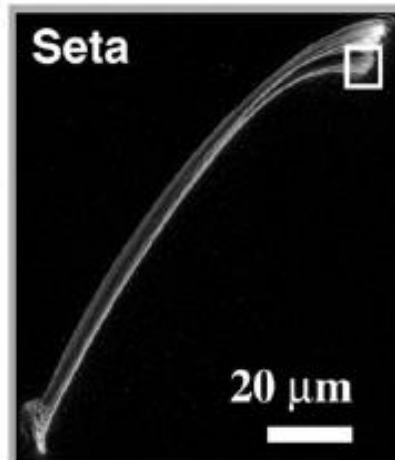
Force Parallel to
Surface
(Gravity, Vertical
Running)

**B****C**

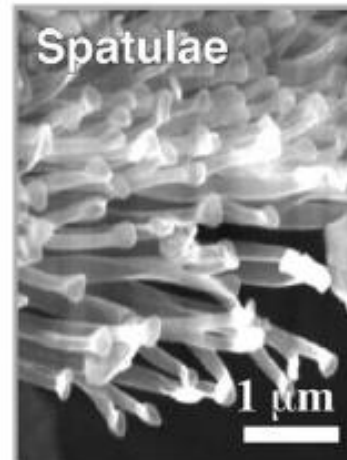
Rows of Setae

**D**

Seta

**E**

Spatulae

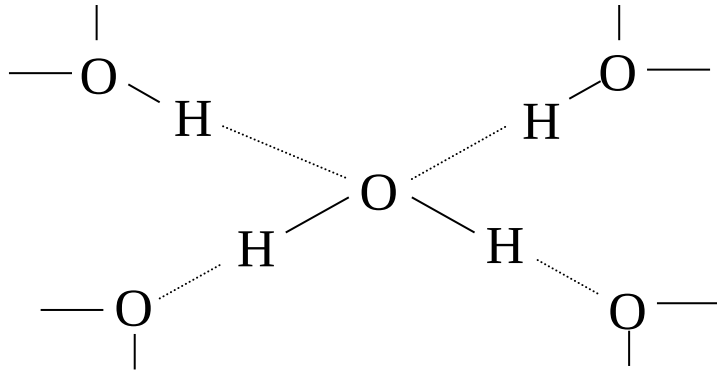


- **Entalpia di legame**
 - Molecole diatomiche omonucleari
 - Molecole poliatomiche
- **Interazioni molecolari**
- **Interazioni di Van der Waals**
 - interazione tra dipoli
 - momento di dipolo e polarizzabilità
 - dipoli indotti e interazioni di dispersione
- **Legame idrogeno**

LEGAME IDROGENO

Interazione secondaria di eccezionale importanza nei sistemi biologici.

Suggesta dal valore elevato del calore di vaporizzazione dell'acqua (44 kJ mol^{-1} vs $\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, es metano 8 kJ mol^{-1})



Hip:

- interazioni molto forti tra molecole
- nel liquido ogni molecola di acqua è coinvolta in 4 legami idrogeno.

Legame idrogeno:



A – H:



qualunque entità con un idrogeno più o meno acido (e quindi sede di carica positiva), quali F – H e Cl₃C – H..

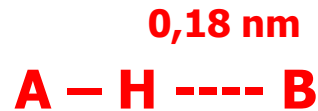
B



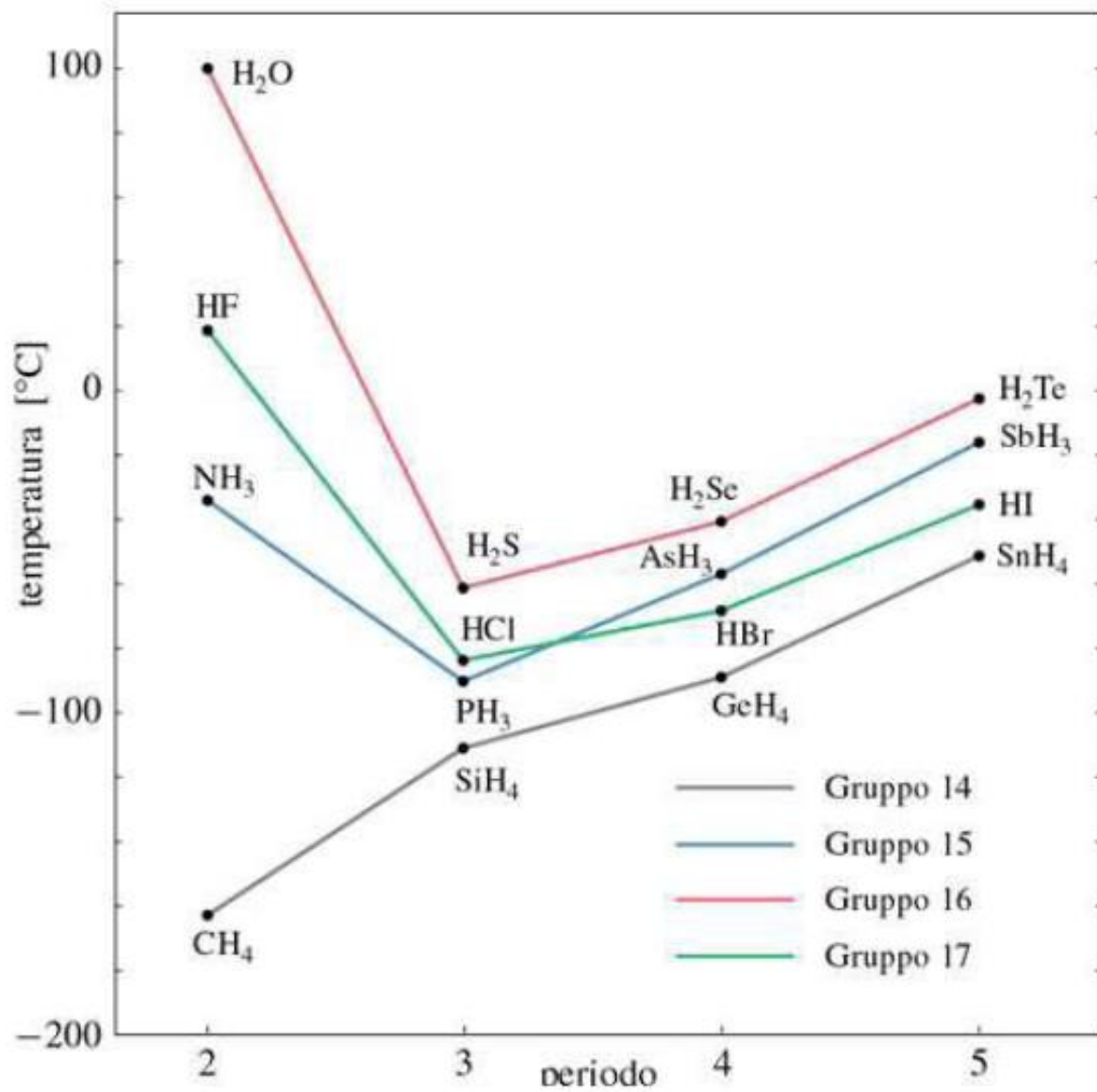
Ha carattere di elettronegatività

Determina la struttura di sistemi biologici (enzimi)

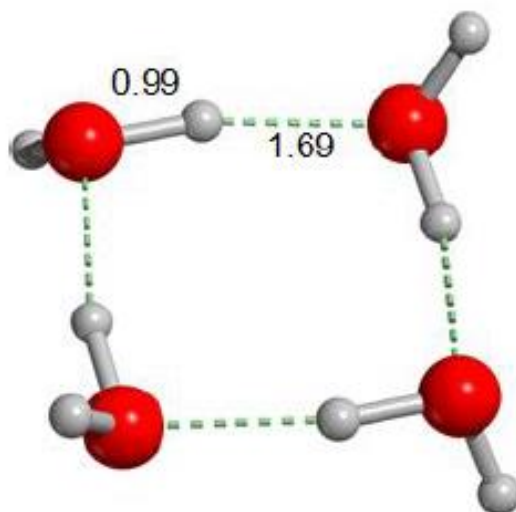
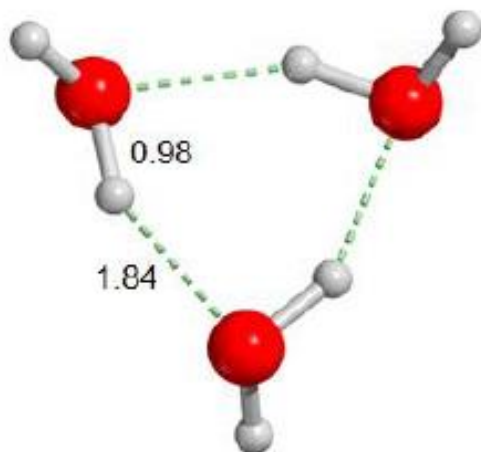
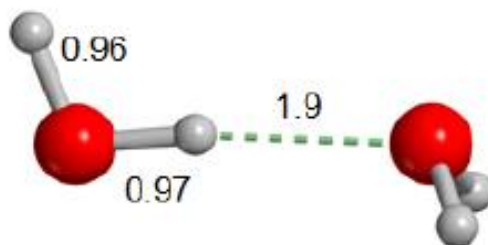
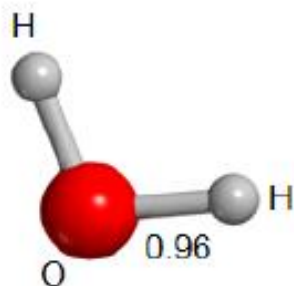
- i tre atomi A-H --- B tendono ad essere allineati
- La lunghezza del legame idrogeno è circa il doppio della lunghezza del legame A – H:



- il legame idrogeno è molto più debole di un tipico legame chimico (energia confrontabile col termine RT)
- componente strutturale facile da rompere e facile da costruire
- fondamentale per reazioni “controllate” nei sistemi biologici: orientazioni flessibili
- effetto cooperativo di molti legami H: grande stabilità (α - elica di proteine o doppia elica di DNA)



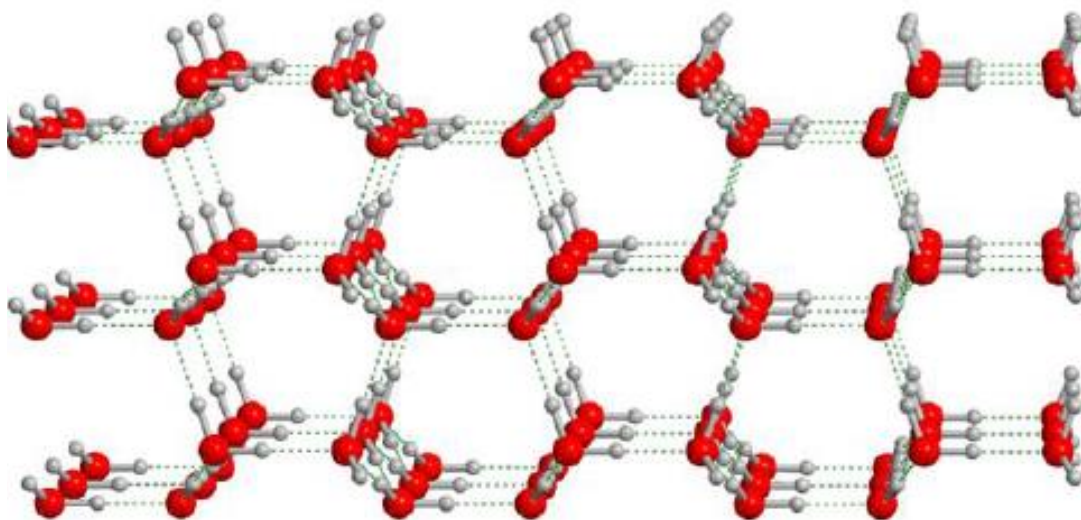
STRUTTURE DI PICCOLI AGGREGATI DELL' H_2O



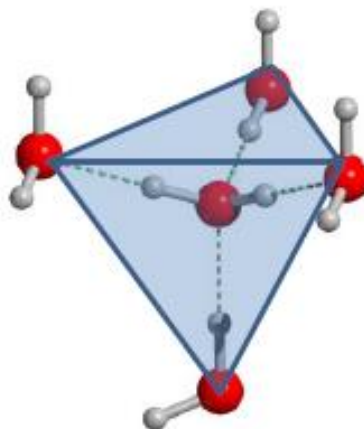
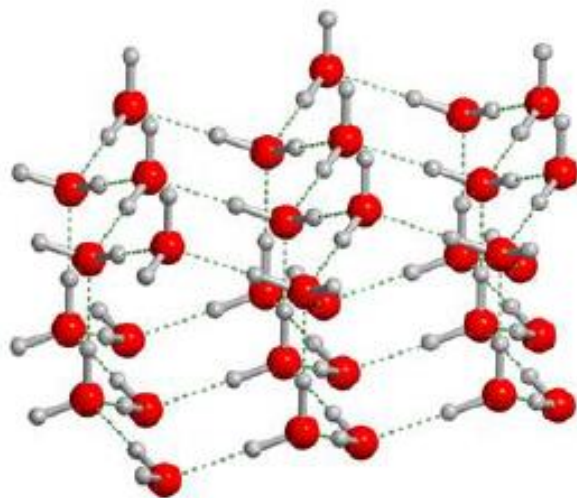
L'orientazione del legame ad idrogeno segue i doppietti elettronici non impegnati dell'ossigeno della molecola di H_2O accettrice.

Gli effetti cooperativi riducono la distanza $\text{H}\cdots\text{O}$

STRUTTURE DEL GHIACCIO

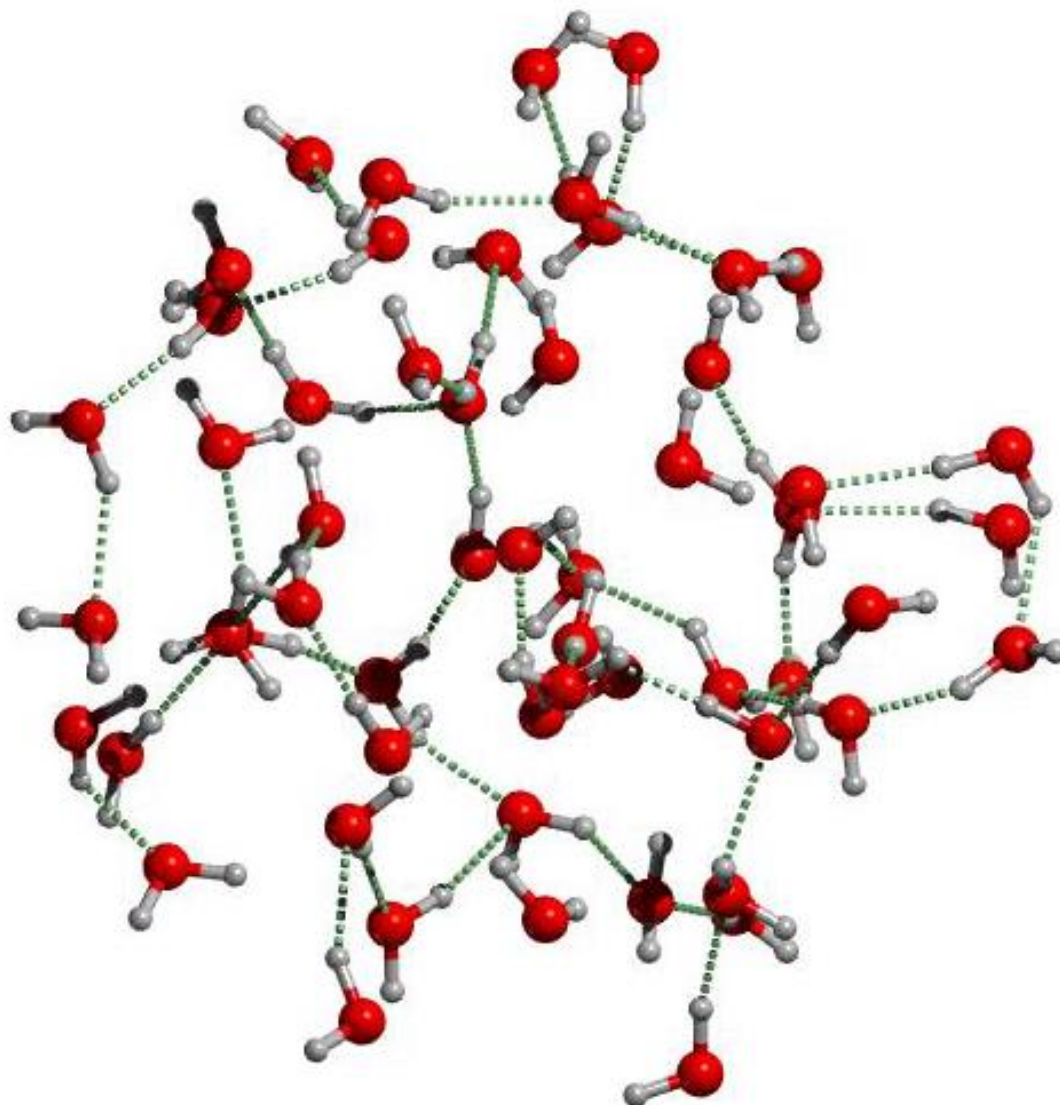


Le molecole di H_2O sono organizzate in esameri ciclici interconnessi.

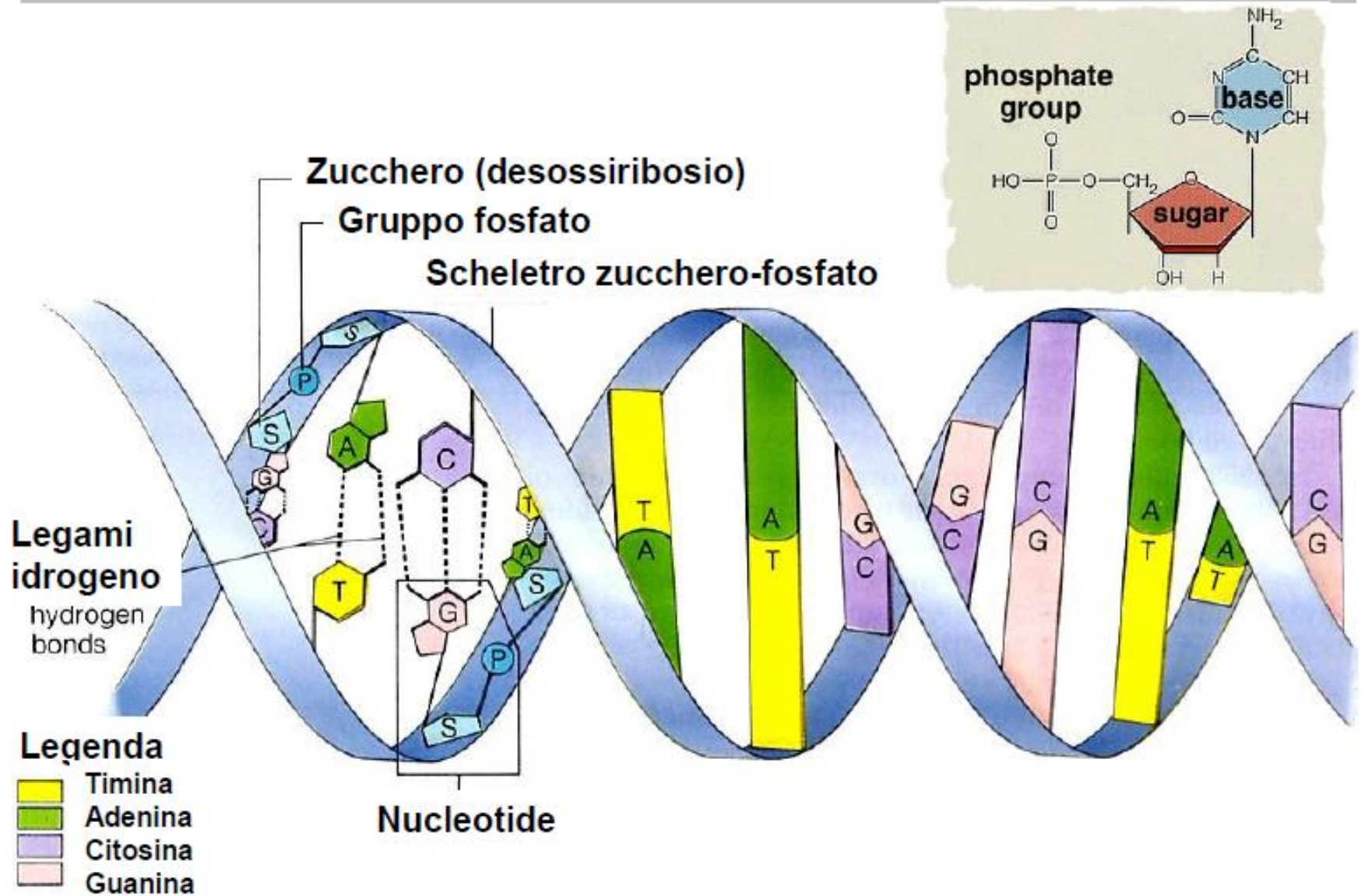


Ogni molecola di H_2O forma 4 legami ad idrogeno

H₂O liquida (simulazione molecolare)



DNA e RNA



LEGAME A IDROGENO TRA LE BASI DEL DNA

