



# Universita' degli Studi dell'Insubria

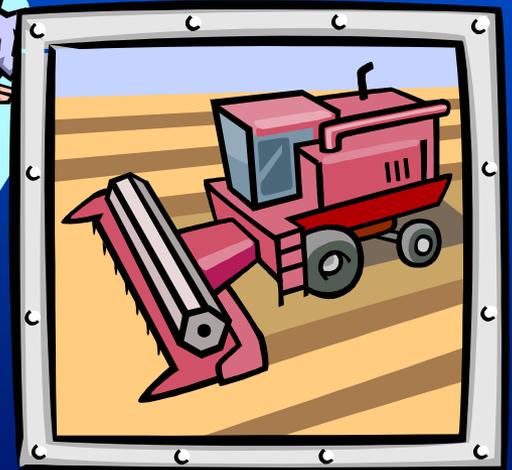
Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

---

## Termodinamica Chimica



Energia  
e Lavoro



[dario.bressanini@uninsubria.it](mailto:dario.bressanini@uninsubria.it)

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>



# Cosa e' l'Energia

---

L'Energia e',  
grossolanamente, la capacita'  
di compiere un Lavoro

---

Un Lavoro e' una Forza  
moltiplicata per uno  
spostamento



# Energia Cinetica

---

- l'Energia **cinetica** e' dovuta al moto di un corpo

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





# Energia potenziale

---

- l'Energia **potenziale** e' dovuta alla posizione di un corpo in un campo di forze

$$E = mgh$$

- Altri campi di forze generano diverse funzioni di energia potenziale





# Unita' di misura dell'Energia

---

- L'unita' di misura del sistema SI e' il **Joule.**
- $1.00 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 1.00 \text{ Joule (J)}$
- In Chimica alcuni usano ancora le calorie:  **$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$**



# Il Lavoro

- Consideriamo un sistema con delle forze non bilanciate



- Queste forze causano uno spostamento: viene compiuto un **Lavoro**



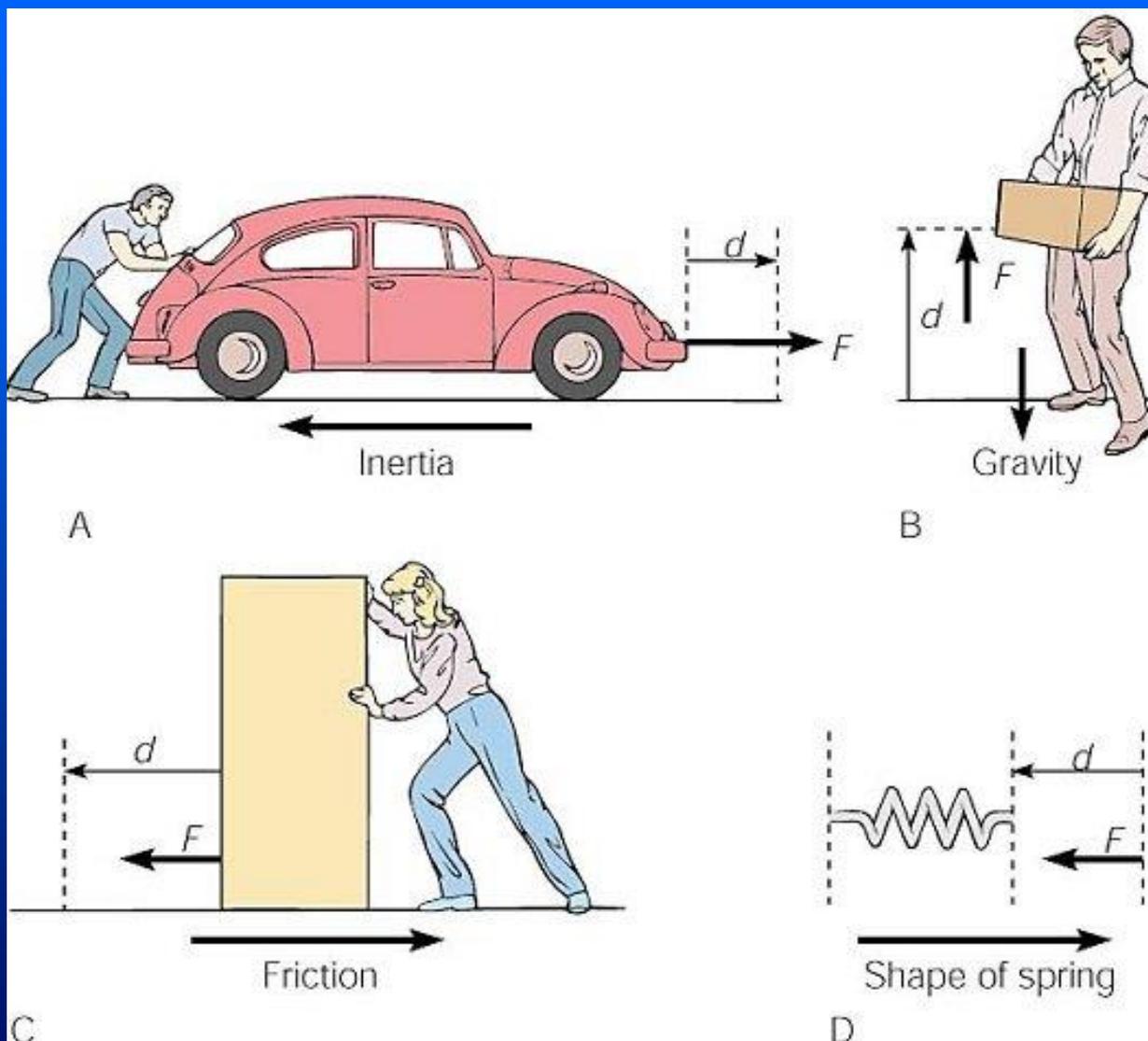
# Lavoro = Forza x Spostamento



**Nota: Arnold NON compie lavoro se mantiene il peso sopra la testa**



# Tipi di Lavoro Meccanico





# Lavoro

---

- Il lavoro e' una Forza per uno Spostamento

$$w = F \Delta x$$

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

$$dw = F dx =$$

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$



# Vari tipi di Lavoro

---

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



# Lavoro in Termodinamica

---

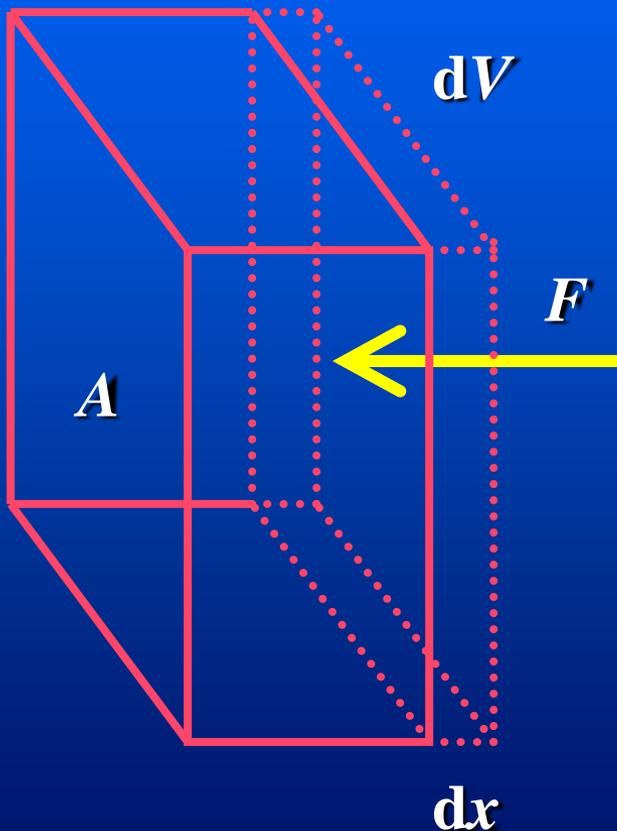
- In Chimica molte reazioni coinvolgono gas, e possono generare lavoro. Vista l'equivalenza tra tutti i tipi di lavoro, considereremo solo il **Lavoro di Espansione di un Gas**
- **Convenzione:** quando un sistema si espande **contro** una pressione esterna costante  $p_{ex}$ , il lavoro fatto dal sistema è  $-p_{ex} \Delta V$ .

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



# Lavoro di Espansione

- Se un Gas si espande contro una forza  $F$  per una distanza  $dx$ , il lavoro compiuto e'  $-Fdx$ .



- $dw = -Fdx = -pAdx = -pdV$

- In forma integrale

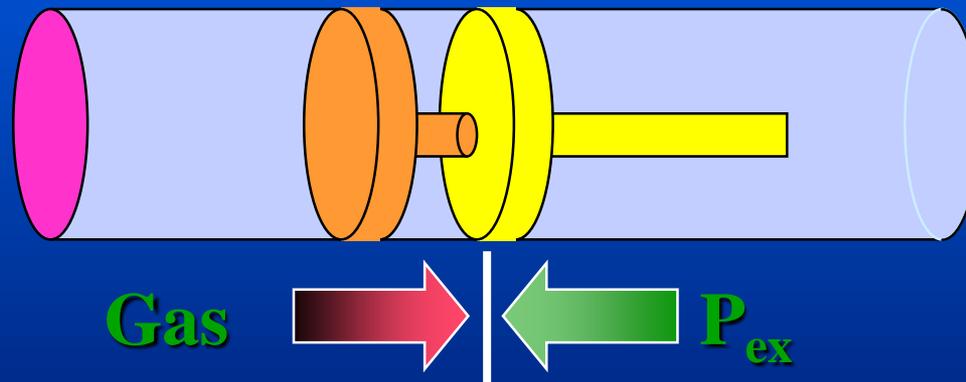
$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



# Convenzione del Segno

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

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



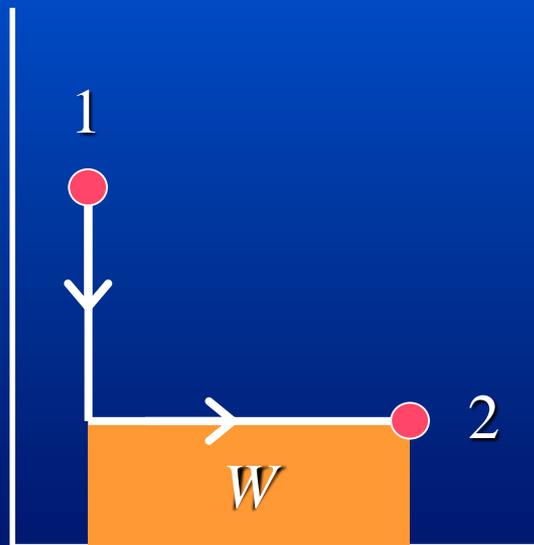
Notate che è la pressione **ESTERNA** che determina il lavoro, **NON** quella interna



# Interpretazione Grafica del Lavoro

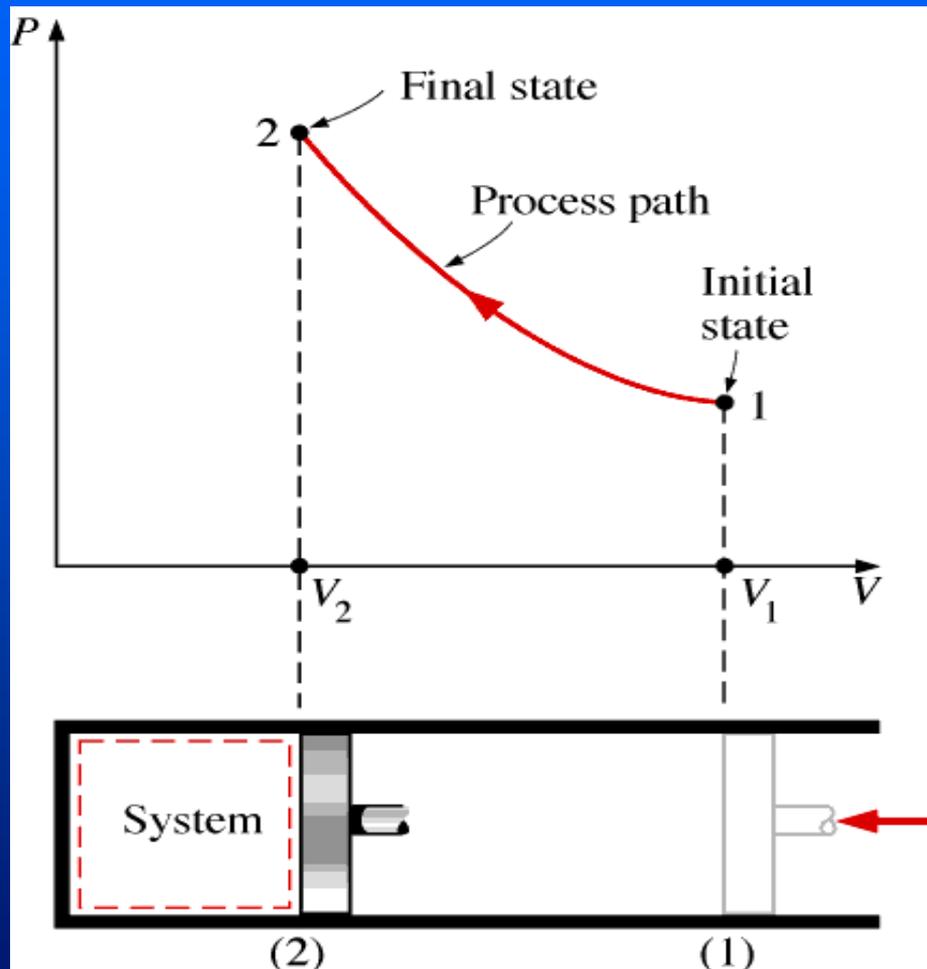
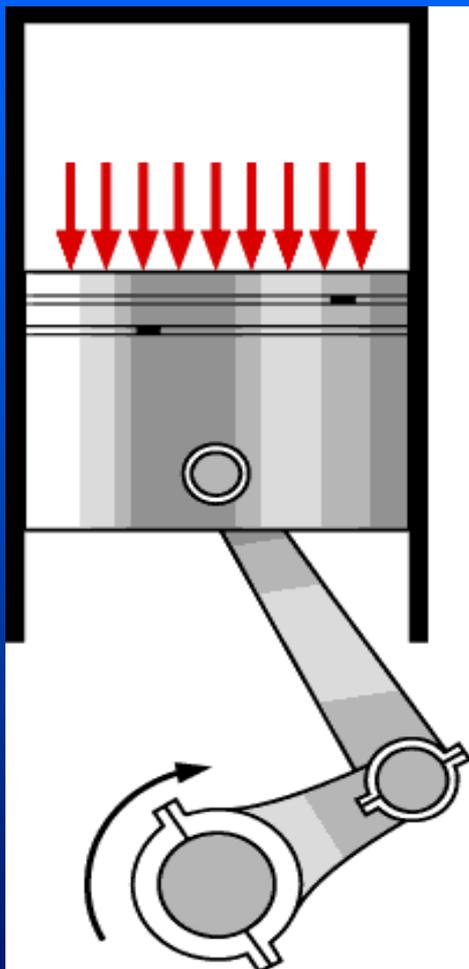
1. Rappresenta un'area nel piano PV (in modulo)
2. Dipende dal cammino

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





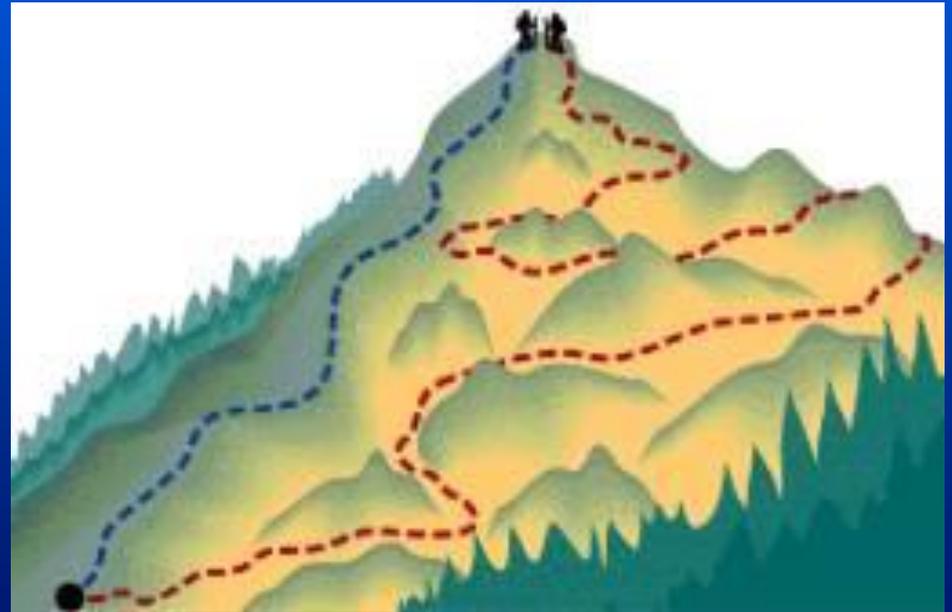
# Interpretazione Grafica del Lavoro





# Funzione di Stato

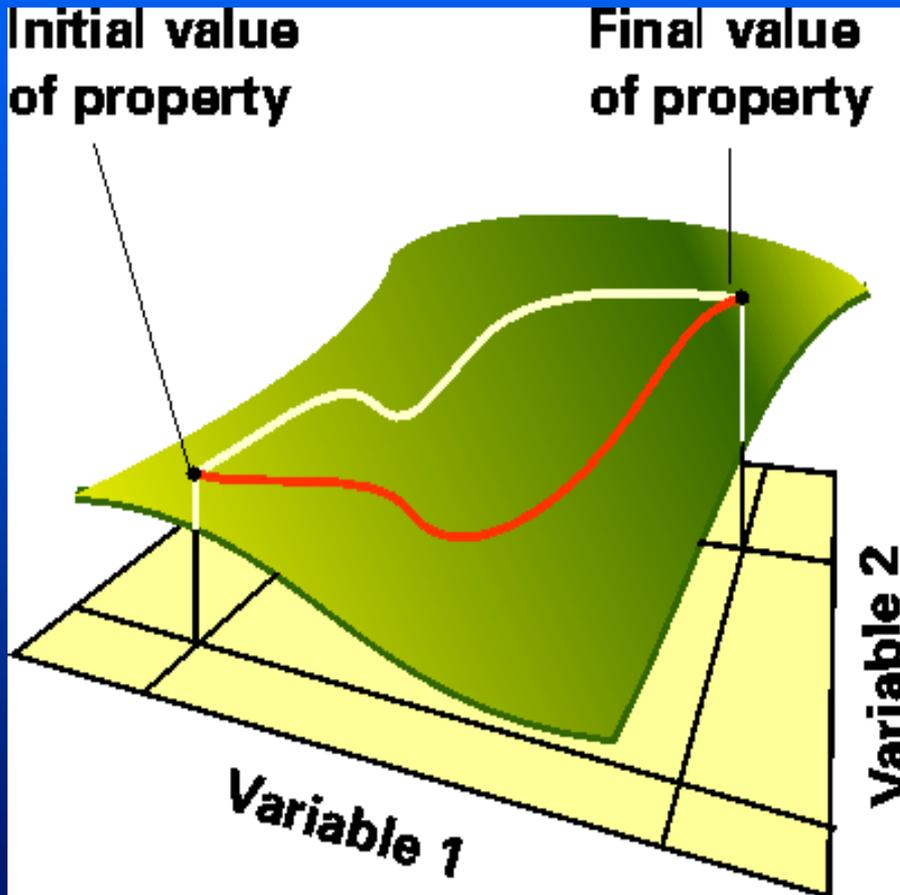
- Una **funzione di stato** è una proprietà del sistema che dipende solamente dallo stato in considerazione, e non dalla natura del processo (**cammino**) attraverso il quale il sistema è arrivato allo stato attuale
- Un banale esempio di funzione di stato è l'altezza





# Funzioni di Stato

$$\Delta h = h_{\text{finale}} - h_{\text{iniziale}}$$



$\Delta h$  non dipende dal **cammino**

$$\Delta_{\text{ciclo}} h = 0$$

$$\oint h dl = 0$$



# Il Lavoro **NON** e' una funzione di stato

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





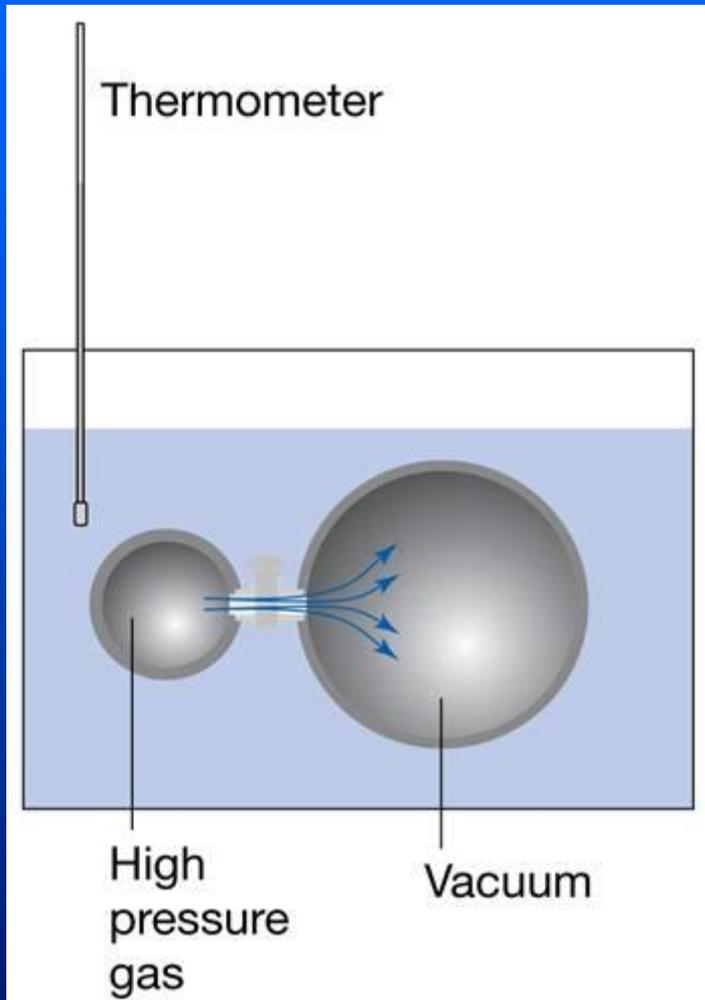
# Lavoro per processi diversi

---

- Il lavoro compiuto dipende dal cammino percorso (cioe', dal tipo di processo)
- Calcoliamo ora il lavoro eseguito per alcuni processi semplici
  - ▶ Espansione libera nel vuoto
  - ▶ Espansione a pressione costante (processo isobaro)
  - ▶ Processo isocoro
  - ▶ Espansione isoterma reversibile di un Gas ideale



# Espansione di un Gas nel Vuoto



- Consideriamo un gas che si espande nel vuoto.

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

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

Il Gas **NON** compie lavoro espandendosi nel vuoto



# Espansione a Pressione Costante

---

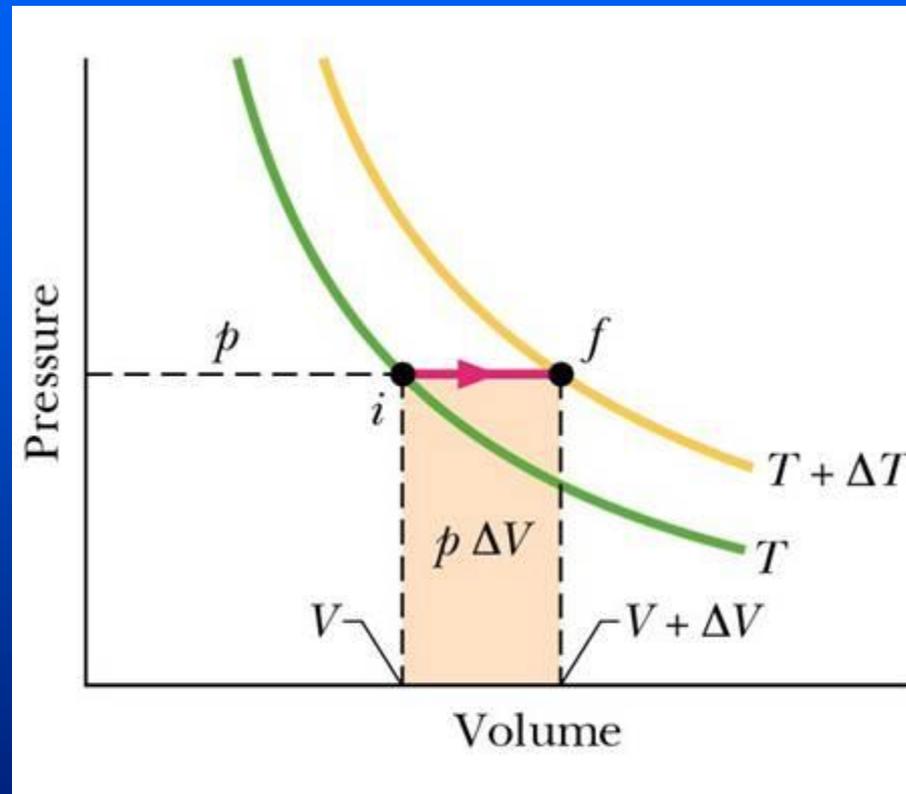
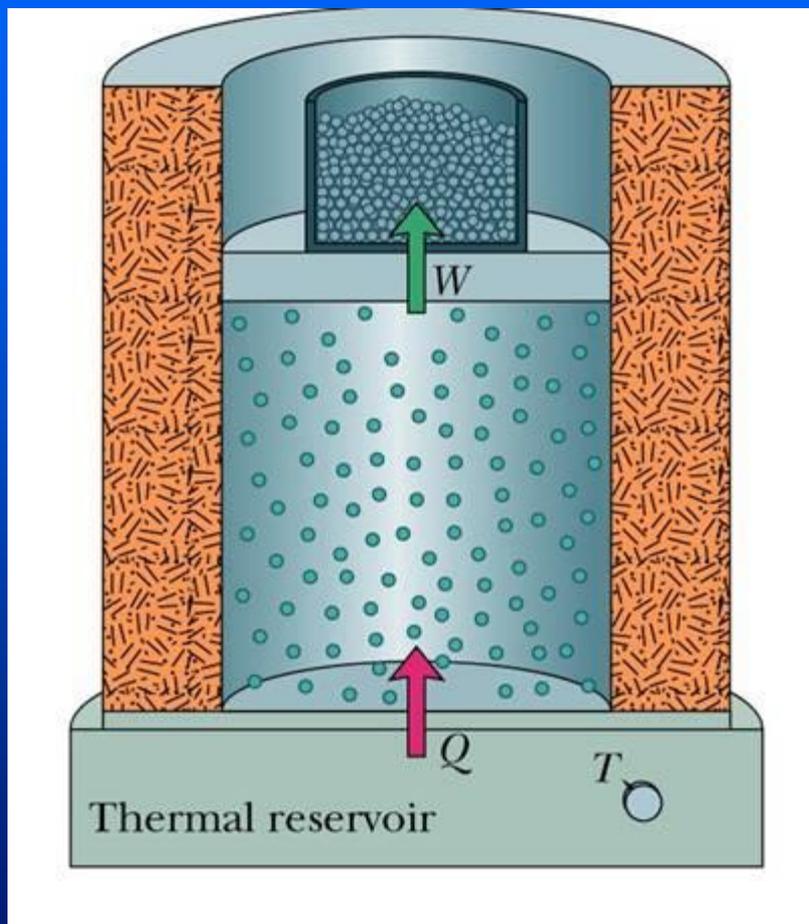
- Consideriamo ora un sistema che si espande contro una pressione che rimane costante (ad esempio la pressione atmosferica)

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

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



# Processo Isobaro





# Processo Isocoro

---

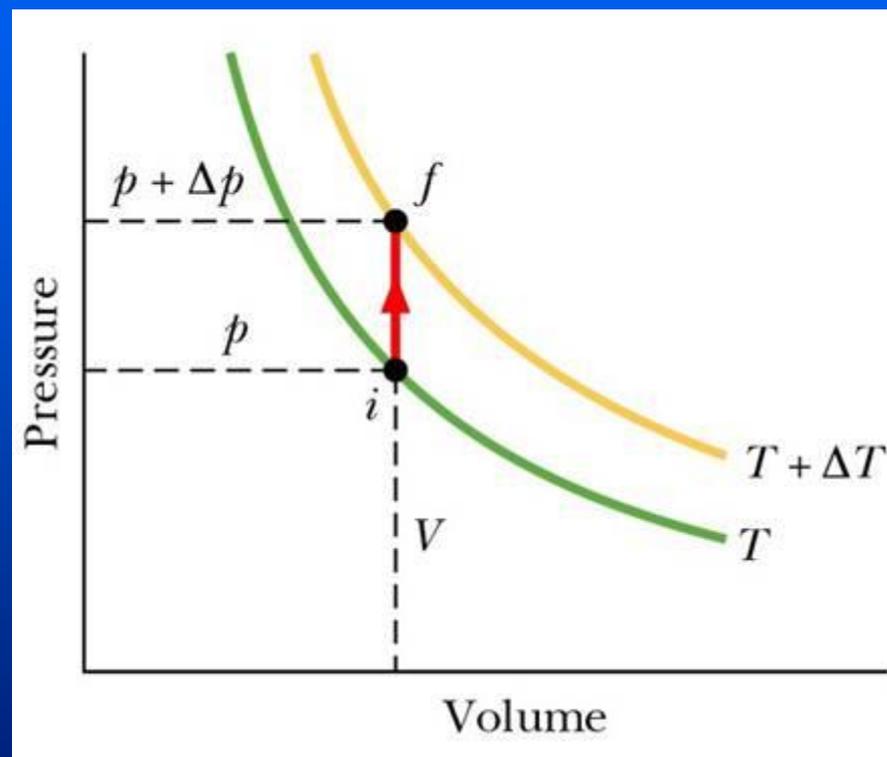
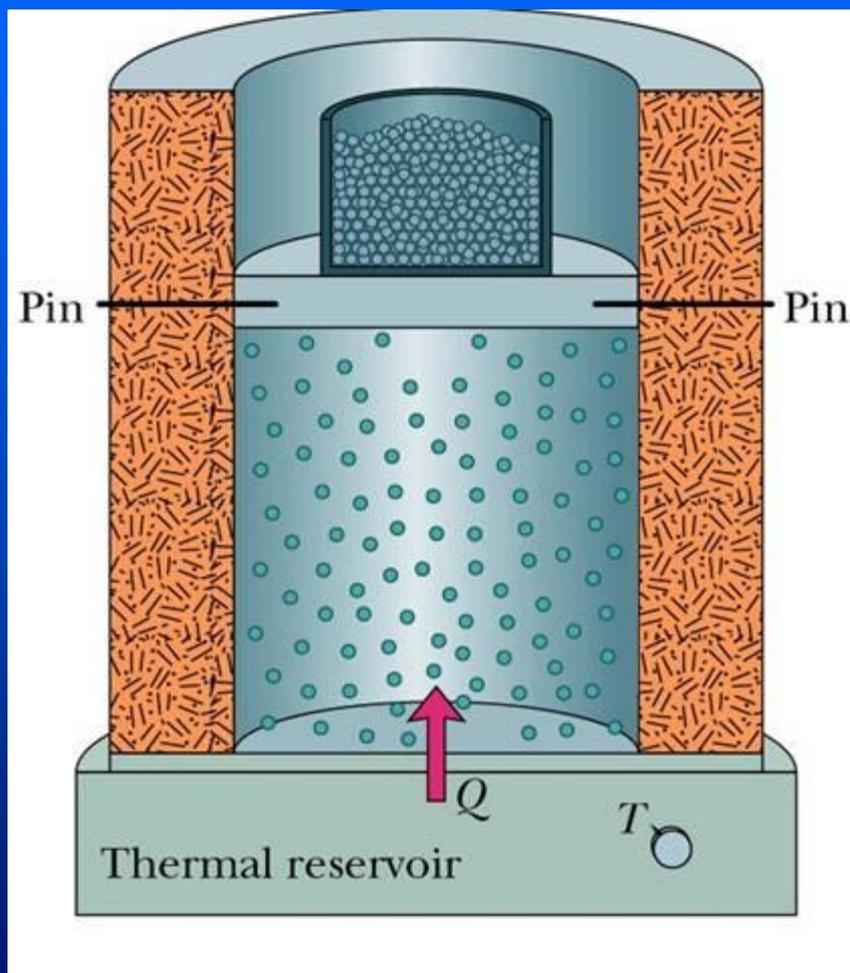
- Consideriamo un sistema che subisce un processo isocoro, cioè non cambia di volume

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

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



# Processo Isocoro





# Processi Reversibili

---

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



# Processi Reversibili

---

- Non vi sono Forze Dissipative
  - Non vi e' frizione
  - Non vi sono forze non bilanciate (processo quasi-statico)
- Non vi sono processi chimici o trasferimenti macroscopici di calore
- Richiedono un tempo **Infinito**
- **SONO ASTRAZIONI TEORICHE**
- I processi reversibili generano il lavoro **massimo**



# Processi Irreversibili

---

- Sono presenti forze dissipative o forze non bilanciate (espansione libera, ad esempio)
- Vi e' un trasferimento di calore tra corpi con una differenza finita di temperatura
- Irreversibilita' chimica
- Richiede un tempo **finito**
- **TUTTI I PROCESSI SPONTANEI SONO IRREVERSIBILI!!**



# Espansione Reversibile

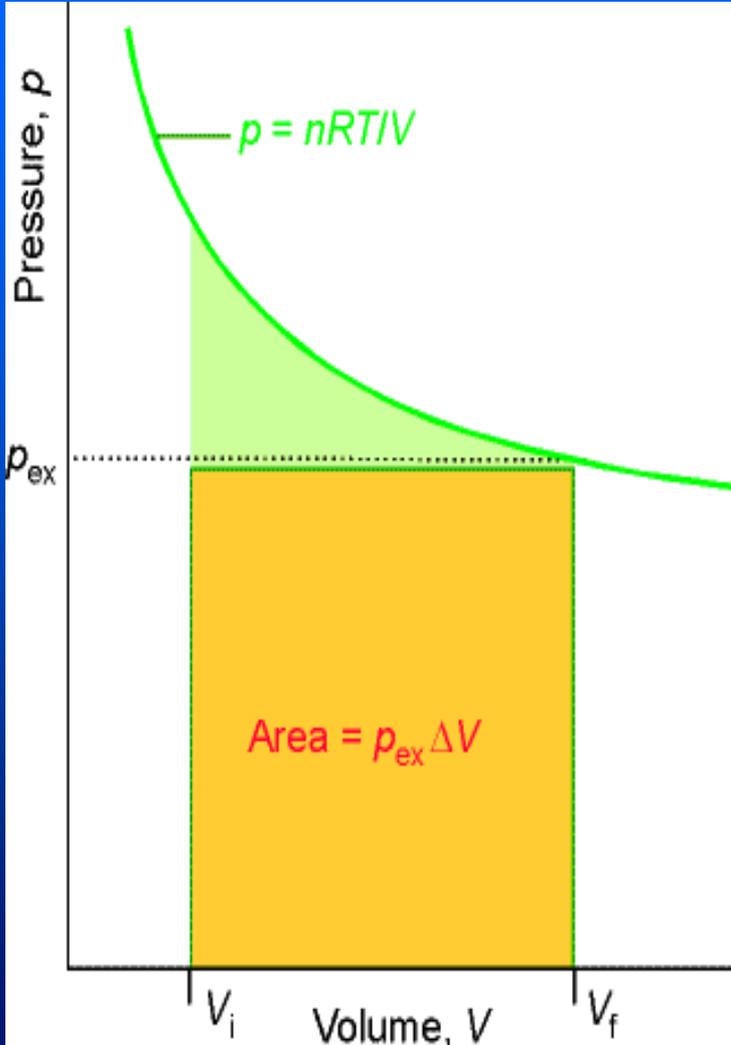
- Nel caso di un gas in espansione, il processo è reversibile se, istante per istante, la pressione esterna è uguale alla pressione interna, e quindi il sistema è in equilibrio.

$$p = p_{ex}$$

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

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

# Espansione Isoterma Reversibile



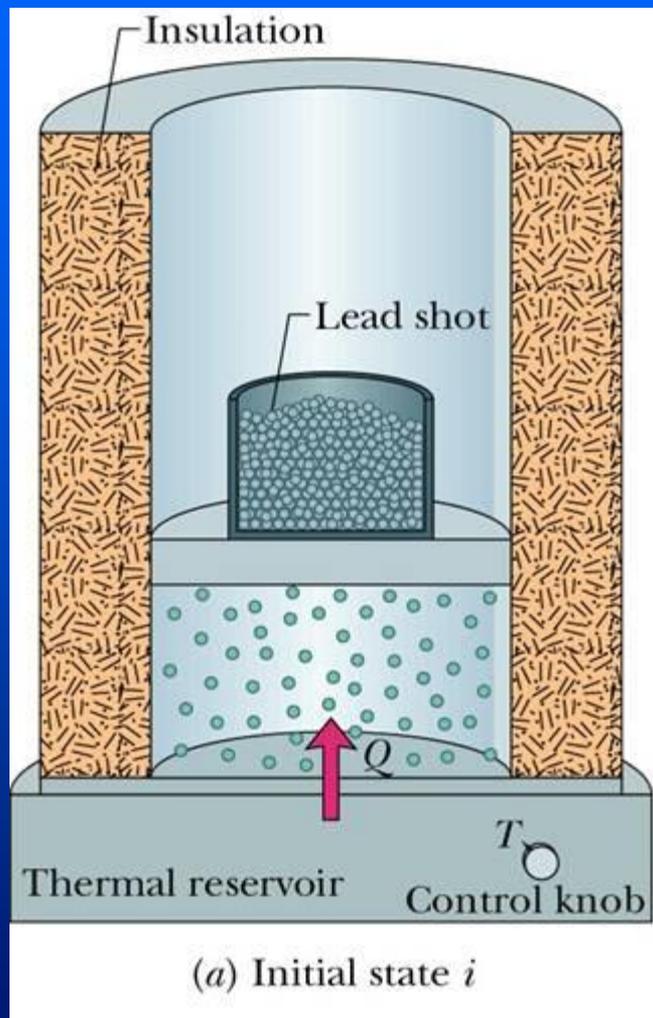
- Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile da  $V_i$  a  $V_f$

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

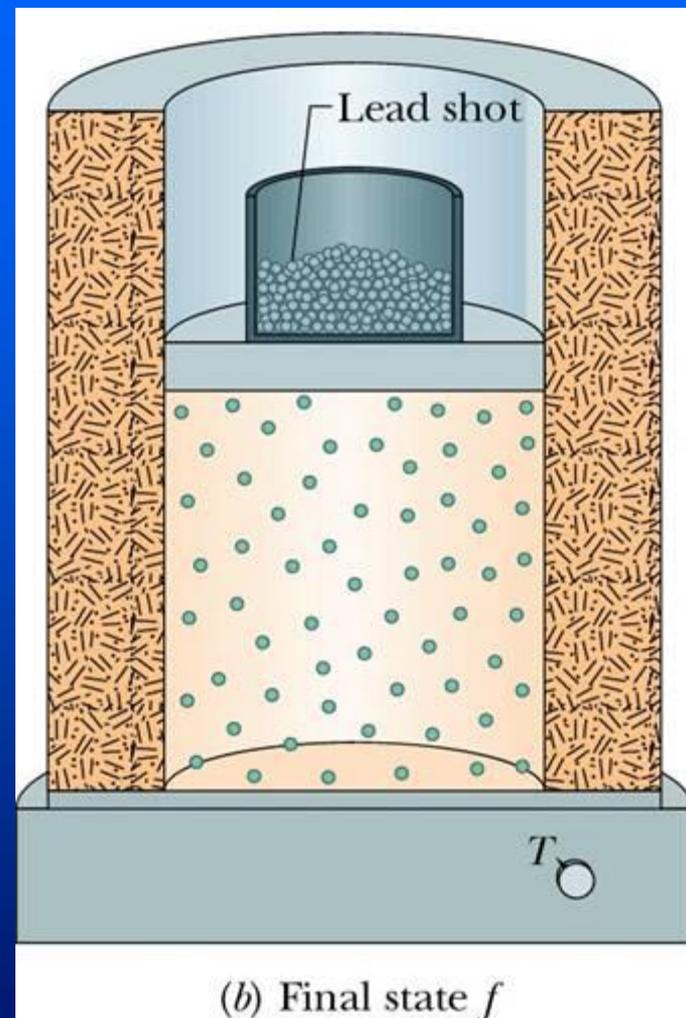
- Se espandiamo il gas in modo irreversibile, il lavoro compiuto è  $w = -p_{\text{ex}} \Delta V$
- Il Lavoro Reversibile e' maggiore del lavoro irreversibile (vero in generale)



# Processo Isotermo Reversibile

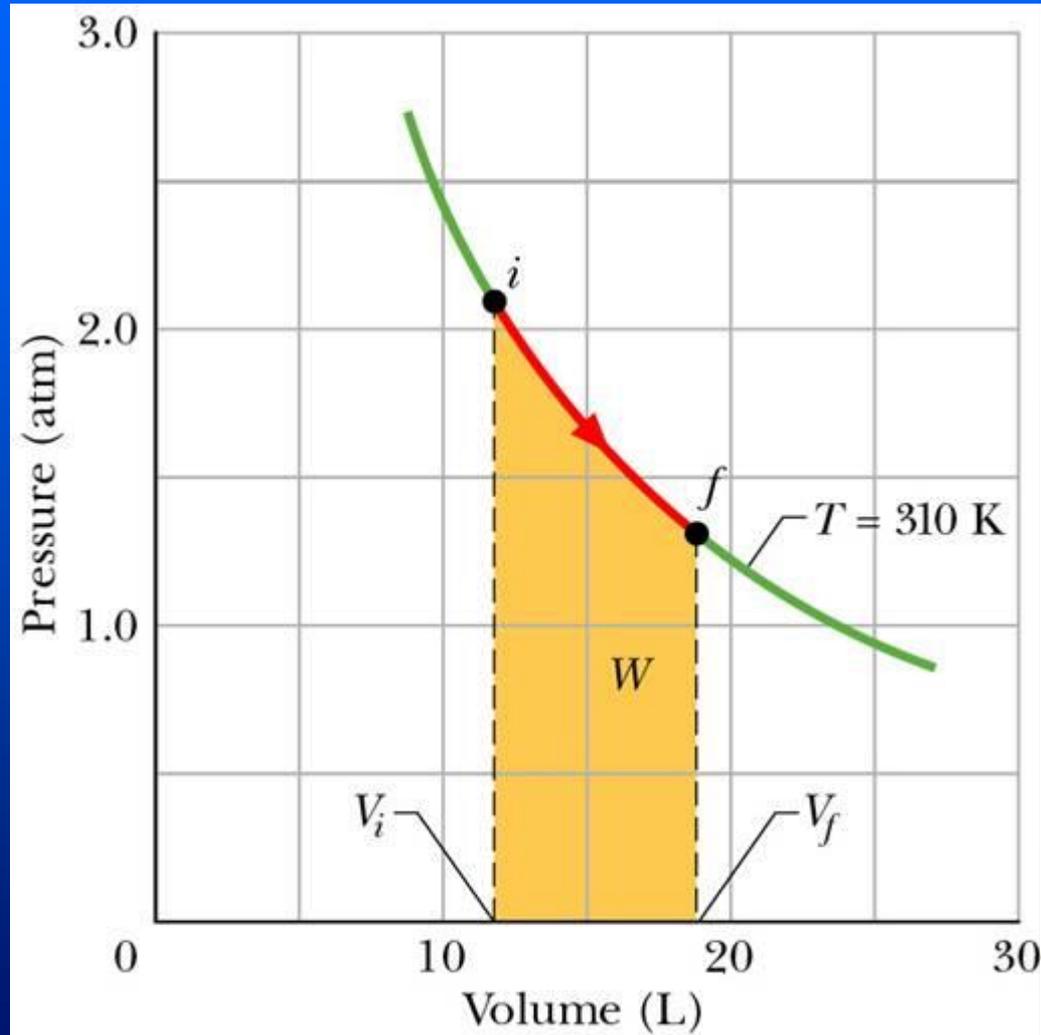


Reversibile





# Lavoro Isoterma Reversibile





# Espansione Isoterma Irreversibile

Consideriamo una espansione isoterma irreversibile di una mole di gas ideale da 3.00 atm a 2.00 atm a 300 K contro una pressione costante di 1.00 atm:



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

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

Calcoliamo il volume dall'equazione di stato dei gas ideali

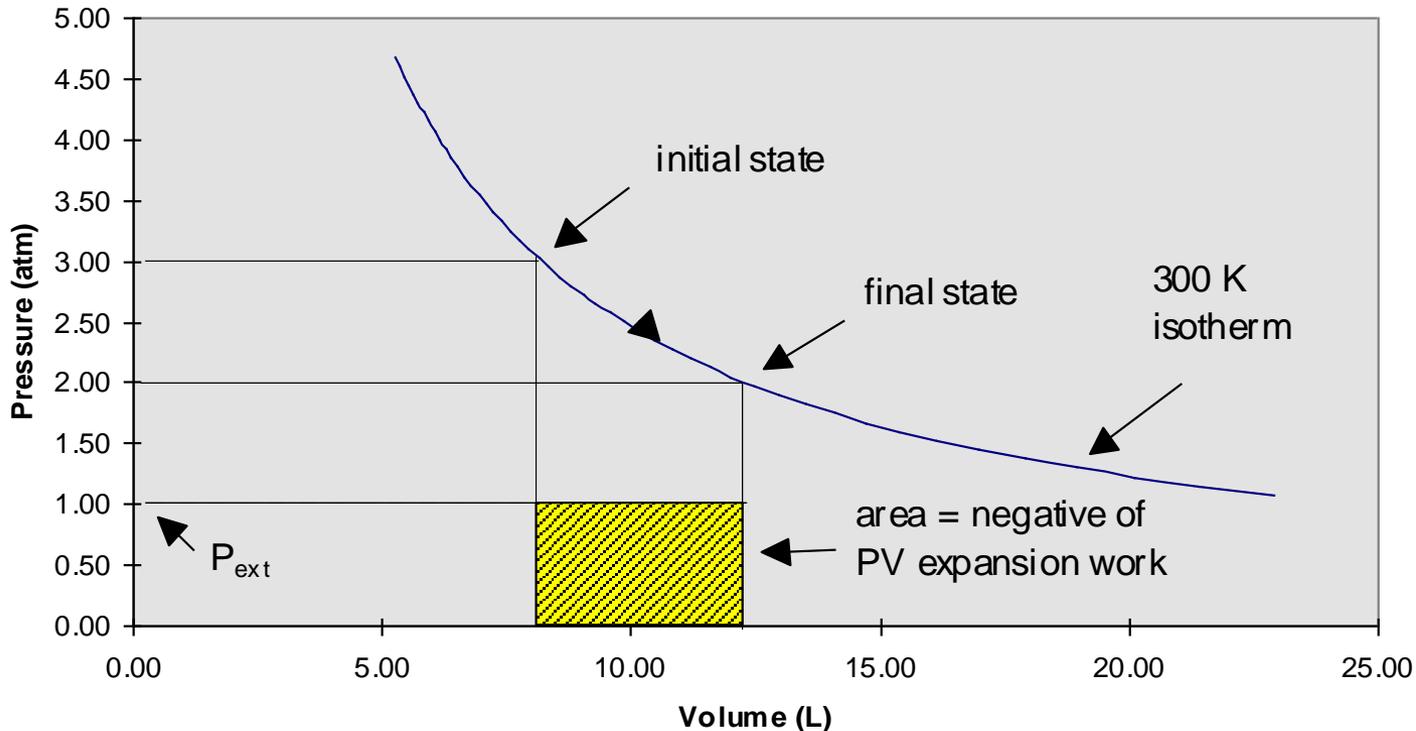
$$w = -P_{\text{ext}} [nRT/P_2 - nRT/P_1] = -nRT P_{\text{ext}} [1/P_2 - 1/P_1]$$

$$= - (1.00 \text{ mole})(8.314 \text{ J/mole K})(300 \text{ K})[1/2.0 \text{ atm} - 1/3.0 \text{ atm}] = - 416 \text{ J}$$



# Espansione Isoterma Irreversibile

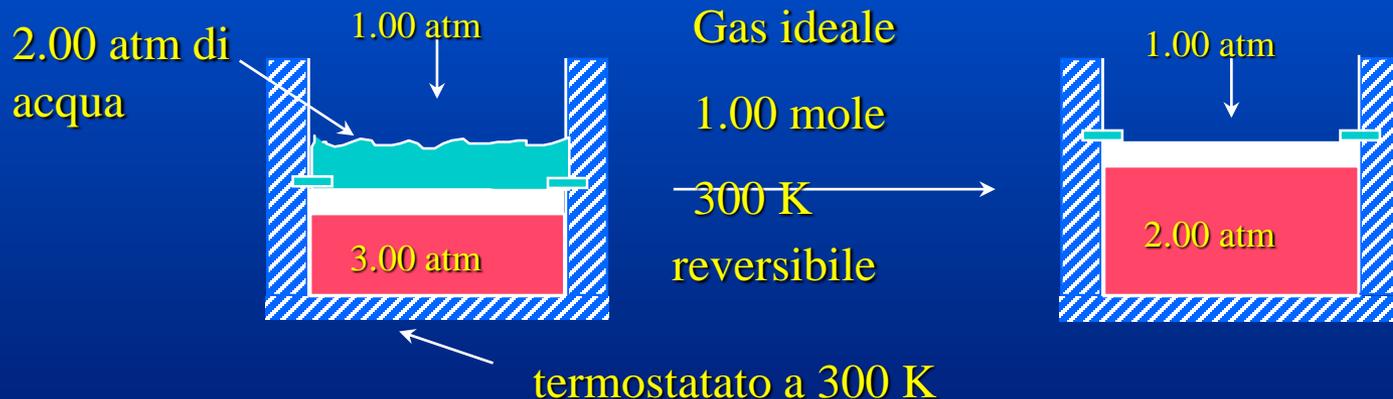
PV Analysis of an Irreversible Expansion of an Ideal Gas



Il Lavoro di espansione, in modulo, e' pari all'area gialla nel piano PV

# Espansione Isoterma Reversibile

Consideriamo la stessa espansione di prima, ma ora aggiungiamo abbastanza acqua sul pistone da generare 2.00 atm di pressione, aggiunte alla pressione atmosferica. Il sistema è in equilibrio e non si muove. Ora le molecole evaporano ad una ad una, e creano una differenza (quasi) infinitesima di pressione che causa una espansione infinitesima. A mano a mano che l'acqua evapora, il gas si espande sino a che raggiunge la pressione di 2.00 atm:



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



# Espansione Isoterma Reversibile

---

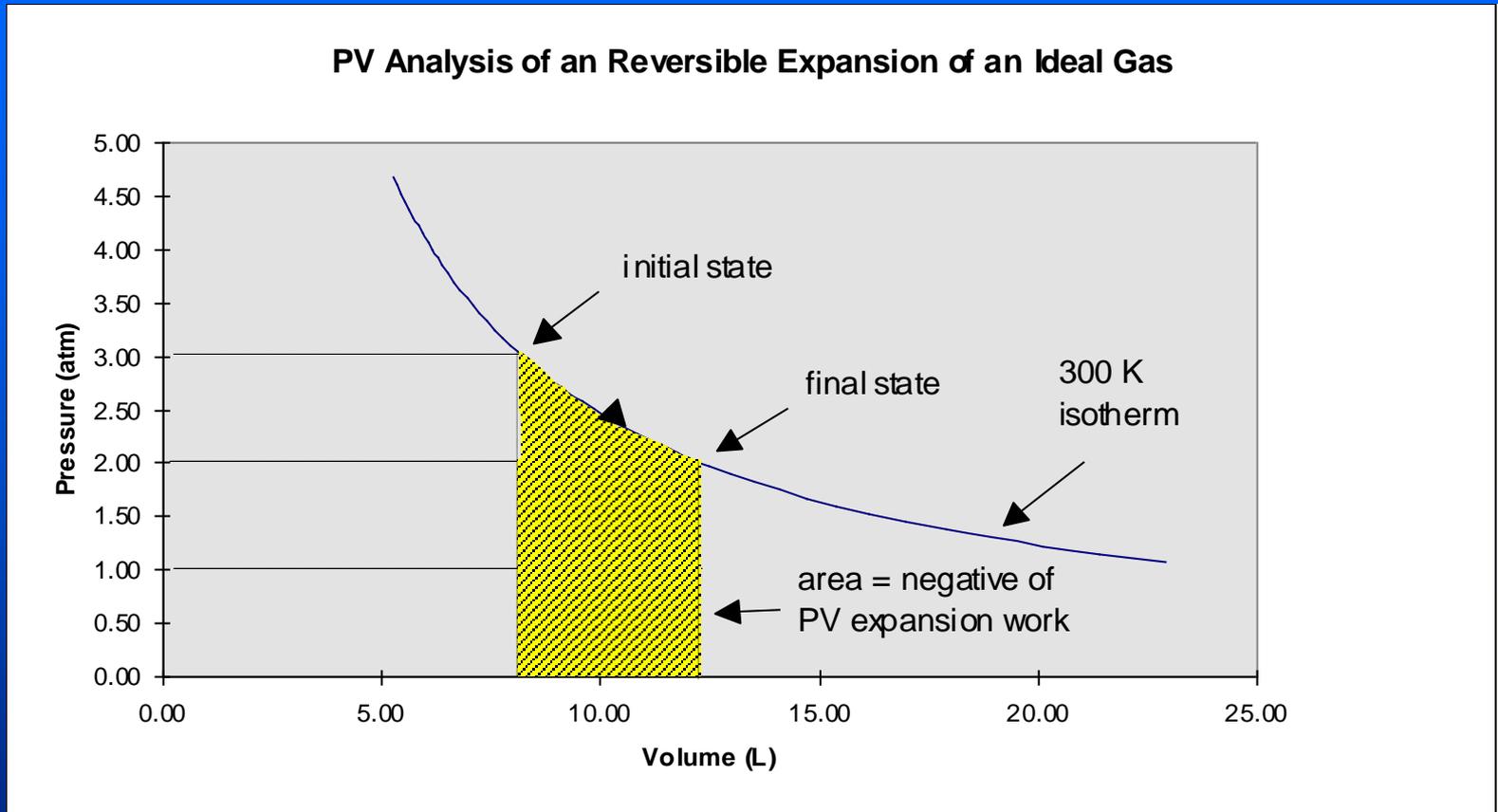
Il lavoro infinitesimo compiuto è:  $dw = -pdV = -nRT/V dV$

Integrando l'espressione precedente otteniamo

$$\begin{aligned}w &= -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2) \\ &= - (1.00 \text{ mole}) (8.314 \text{ J/mole K}) (300 \text{ K}) * \\ &\quad \ln(3.00 \text{ atm}/2.00 \text{ atm}) = -1.01 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

Notate come il lavoro compiuto nel caso reversibile sia maggiore del lavoro compiuto irreversibilmente

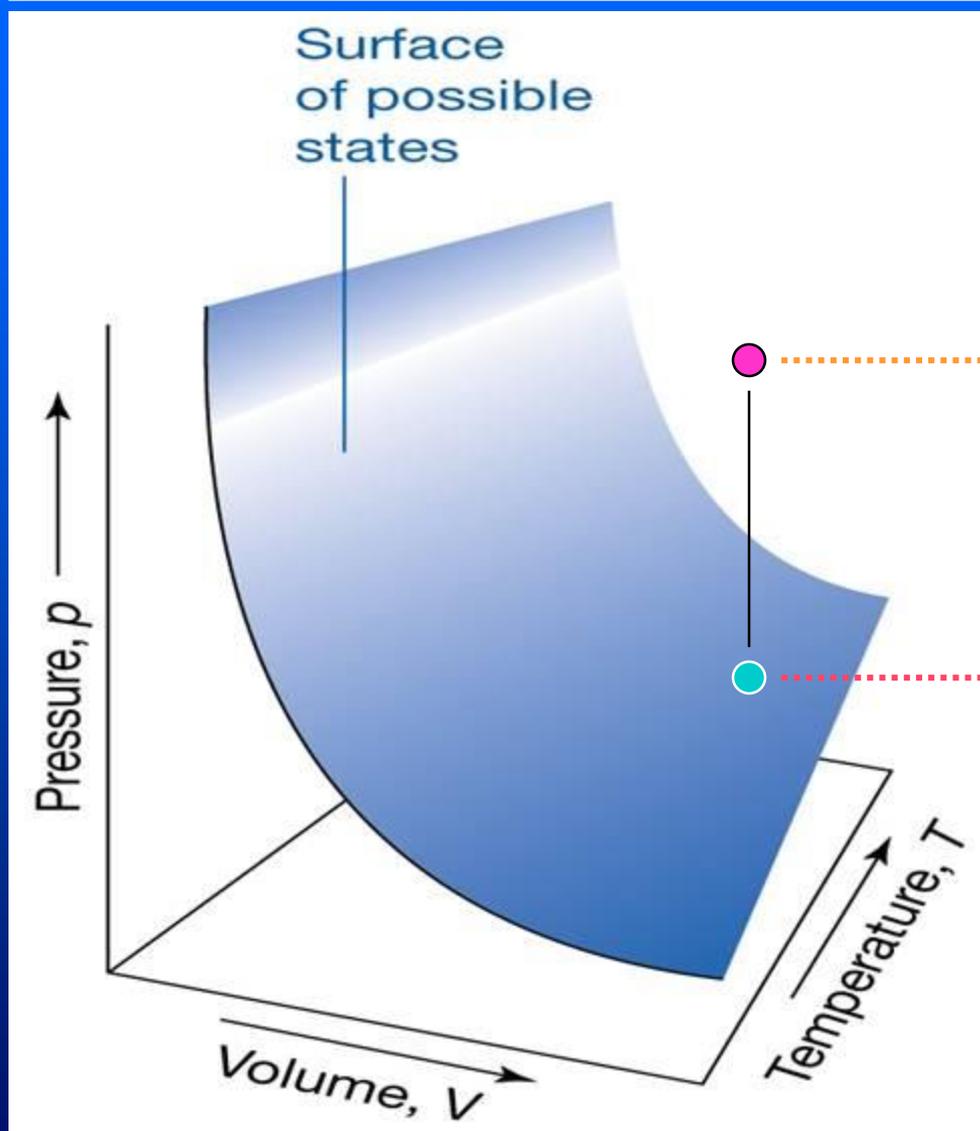
# Espansione Isoterma Reversibile



Il lavoro di espansione  $e'$ , in modulo, pari all'area gialla  
*Perche' il lavoro reversibile è quello massimo ottenibile?*



# Equilibrio e non-Equilibrio



Non Equilibrio

Equilibrio