

Appunti di Chimica Ambientale I

Ivo Cacelli

- Termodinamica: primo principio
- Termodinamica: secondo principio, energia libera
- Equilibri di fase di sostanze pure
- Proprietà delle miscele
- Equilibrio chimico
- Cinetica chimica e reazioni fotochimiche
- Bilancio energetico della Terra ed effetto serra
- Produzione di energia e riscaldamento globale
- Chimica e inquinamento della Troposfera
- Stratosfera e ruolo dell'ozono
- Radioattività ed energia nucleare
- Inquinamento da metalli pesanti

Anno accademico 2017 / 2018

Elementi di termodinamica

La *chimica fisica* si occupa di studiare i meccanismi che sono alla base di trasformazioni della materia e la struttura della materia stessa. Essa fornisce gli strumenti per comprendere e razionalizzare un numero di processi quali reazioni chimiche, interazione luce-materia, trasformazioni di fase, miscele a più componenti ed altri ancora. La *termodinamica* (dal greco *termon* = calore, *dinamis* = forza) è nata come scienza che studia le trasformazioni della materia e dell'energia nei processi chimico-fisici ed in particolare delle trasformazioni che coinvolgono il calore ed il lavoro. La termodinamica è del tutto indifferente a qualsiasi modello della materia, persino prescinde dalla natura atomica della materia. Tuttavia il tentativo di interpretare le proprietà termodinamiche in termini di atomi e molecole può risultare molto utile al fine di razionalizzare e capire meglio i risultati delle osservazioni sul comportamento dei sistemi macroscopici.

La termodinamica non si occupa della velocità delle trasformazioni, che è invece oggetto di studio della *cinetica* chimica. In pratica la termodinamica chimica studia se una reazione chimica è possibile, mentre la cinetica chimica studia in quanto tempo avviene la reazione.

Gli stati fisici della materia

La materia si può trovare in tre stati di aggregazione che possono essere classificati in base al comportamento macroscopico che la materia manifesta quando racchiusa in un recipiente.

Aeriforme (gas)	Riempie completamente il recipiente; la sua forma dipende da quella del recipiente. Il volume e la forma sono quindi variabili.
Liquido	Riempie la parte inferiore del recipiente e mostra una superficie ben definita; la sua forma dipende da quella del recipiente. Ha volume proprio ma non forma definita.
Solido	La forma non cambia se la materia è racchiusa in un recipiente. Un solido ha forma e volume propri.

Queste semplici osservazioni possono essere interpretate considerando la struttura microscopica della materia nei tre stati suddetti.

Aeriforme (gas)	È composta da molecole lontane tra di loro rispetto alla loro dimensione, che si muovono incessantemente e rimbalzano sulle pareti del recipiente. Raramente si osservano degli urti tra molecole. Non c'è nessun ordine. Le forze intermolecolari sono molto più deboli dell'agitazione termica delle molecole.
Liquido	Le molecole sono a contatto tra di loro ma sono relativamente libere di muoversi l'una rispetto alle altre. Tuttavia il movimento è impedito da urti continui causati dalla vicinanza. Non c'è un ordine posizionale, tuttavia la vicinanza tra le molecole rende prevedibile la posizione di una molecola rispetto ad un'altra vicina. Le forze intermolecolari sono intense ma non abbastanza da conferire una forma definita alla sostanza.
Solido	Le molecole sono vicine tra di loro, occupano posizioni fisse nello

	spazio e vibrano attorno ad esse, per cui non ci sono urti. Nello stato solido si ha il massimo ordine posizionale e orientazionale. Le forze intermolecolari sono talmente forti da determinare una struttura cristallina che ingabbia le molecole in posizioni ben determinate.
--	---

Quindi la principale differenza nei tre stati di aggregazione sta nella **libertà di movimento che hanno le molecole**. I passaggi di stato come la vaporizzazione, che a livello macroscopico implica un riscaldamento del campione, corrispondono a livello microscopico ad un aumento della 'libertà' delle molecole causato da un allontanamento medio tra di esse. La parola intensità delle forze è in realtà usata in modo non rigoroso: forze intense in questo contesto significa che per allontanare le molecole (ovvero per vincere le forze che le tengono vicine nei liquidi e solidi) occorre una grande quantità di energia che la materia assorbe attraverso il riscaldamento nella trasformazione termodinamica da solido a liquido e a gas.

Concetti di base della termodinamica

Stato termodinamico

Il termine 'stato' viene usato in molti settori della scienza ed assume molti significati diversi a seconda del contesto. Per esempio lo 'stato' di una particella puntiforme nella dinamica viene specificato da sei numeri: tre per identificare la sua posizione e tre per identificare la sua velocità istantanea ad un determinato istante. Conoscendo il campo di forze nello spazio, attraverso l'integrazione della equazione di Newton $F=ma$, possiamo conoscere il suo 'stato' nei tempi successivi. Se il corpo non è puntiforme occorrono altri sei numeri per specificare la sua orientazione e la sua velocità angolare e l'integrazione risulta un poco più complicata, ma permette ancora di conoscere il suo stato ad ogni tempo successivo ed anche precedente.

In termodinamica lo stato di un corpo composto da una sola sostanza viene specificato in termini di **volume, pressione, temperatura e quantità di materia**. La porzione di spazio che comprende la materia oggetto di osservazione viene chiamata *sistema*. Di queste grandezze il volume è la più semplice da definire: il volume di un corpo è la misura dello spazio che esso occupa. Nel Sistema Internazionale (SI) si misura in metri cubi m^3 ; altre comuni unità sono i litri (l), $1m^3=1000\text{ l}$.

Prima di discutere in dettaglio della altre quantità termodinamiche che definiscono lo stato termodinamico, facciamo un semplice esempio ed introduciamo alcuni concetti e definizioni. Consideriamo l'equazione di stato del gas perfetto $PV=nRT$. Evidentemente questa relazione significa che possiamo scegliere 3 delle 4 (P, V, n, T) variabili che entrano nella equazione, mentre la rimanente sarà determinata dalla natura, in modo da rispettare la legge dei gas perfetti. Poiché ciascuna sostanza pura in qualunque fase obbedisce ad una equazione di stato (solitamente non nota, o conosciuta solo approssimativamente) la possibilità di scegliere tutte e 4 le variabili termodinamiche non è mai verificata. Ogni equazione di stato di un sistema a singolo componente sarà scrivibile come *funzione*(P, T, V, n) = 0

Equilibrio termodinamico

Il concetto di equilibrio termodinamico è molto semplice: **un sistema si dice in equilibrio se le variabili termodinamiche macroscopiche non cambiano nel tempo**. Se invece esse cambiano allora il sistema sta subendo una trasformazione termodinamica. L'equilibrio macroscopico non significa che la stessa staticità sia presente a livello microscopico, dove le singole molecole continuano a muoversi incessantemente e attraverso i loro movimenti danno

luogo a valori definiti delle variabili macroscopiche. Il loro movimento globale però sarà tale da far sì che le risultanti variabili macroscopiche non cambino nel tempo.

Variabili intensive ed estensive

Le variabili termodinamiche sono suddivisibili in due classi:

INTENSIVE	ESTENSIVE
Non dipendono dalla quantità di sostanza. Se si raddoppia il sistema con una sua replica, esse rimangono invariate	Sono proporzionali alla quantità di materia. Se si raddoppia il sistema con una sua replica, esse raddoppiano il loro valore
Esempio: P, T	Esempio: V, n

Si può verificare che il prodotto di due variabili intensive è una quantità ancora intensiva. Valgono anche: (I=intensiva, E=estensiva) $I \cdot E = E$, $E/I = E$, $E/E = I$, $I/E = E^{-1}$ e così via. In una relazione ci deve essere coerenza tra il membro di sinistra e quello di destra. Ad esempio nella eq. $PV = nRT$, PV è estensiva ($E \cdot I = E$) e nRT pure. Se dividessi entrambi i membri per n avrei $P(V/n) = RT$ ed i due membri sarebbero entrambi intensivi.

La quantità di sostanza

La massa di un oggetto è la misura della quantità di materia che esso contiene; nella vita quotidiana essa si misura in kg o g. Nella chimica risulta utile conoscere il numero di atomi piuttosto che la loro massa e si usa un'unità di misura detta *mole* che si definisce così:

1 mole corrisponde al numero di atomi compresi in 12 g di Carbonio

Questo numero di atomi è molto grande ed è il numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Quindi quando parliamo di una mole di H_2O ci riferiamo a N_A molecole di acqua la cui massa equivale alla somma delle masse atomiche di H, H, O, ovvero circa 18g. Quindi in definitiva il numero di moli n è legato al numero di molecole

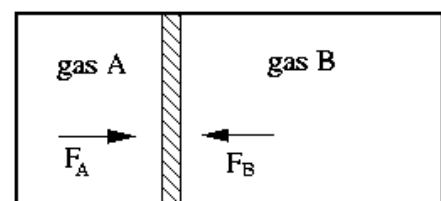
$$n = \frac{n. \text{ di molecole}}{n. \text{ di molecole in una mole}} = \frac{N}{N_A}$$

La Pressione

La pressione è comunemente definita come la forza perpendicolare ad una superficie diviso l'area della superficie stessa $P = F/A$. Quindi se camminiamo sulla neve affonderemo di una certa misura con scarpe normali, ma meno se usiamo le racchette, che hanno una superficie maggiore delle normali scarpe.

La pressione di un gas all'interno di un recipiente deriva dagli urti delle molecole sulle pareti: in particolare sarà proporzionale al numero di urti nell'unità di tempo e alla "forza" degli urti, che risulta proporzionale alla velocità delle molecole. Si tratta quindi di una quantità mediata che nasce dalla presenza simultanea delle moltissime molecole del sistema.

Poniamo due gas A e B all'interno di un recipiente diviso in due scomparti da una parete mobile (vedi figura). Se il setto separatore è libero di muoversi verso destra o sinistra, allora il suo movimento sarà determinato dai valori della pressione dei due gas, P_A e P_B . Poiché la forza è $F = P \cdot A$ (A è l'area del setto) se $P_A > P_B$ allora $F_A > F_B$ ed il pistone si muoverà verso destra (V_A aumenta a spese di V_B). Il movimento del setto continuerà



fino a che le due forze opposte F_A e F_B (e quindi le corrispondenti pressioni) saranno uguali (e contrarie). Quindi **la differenza di pressione dei due gas costituisce un criterio per stabilire l'equilibrio meccanico**.

Nel sistema internazionale (SI) la pressione si misura in Pascal, ma altre unità sono comunemente usate.

Pascal (SI)	Pa (kg/ms ²)	1 Pa = 1 Newton/m ²
bar	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa = 750 torr
atmosfera	atm	1 atm = 1.01325 bar = 101325 Pa
torr	torr	1 torr = 133.3 Pa

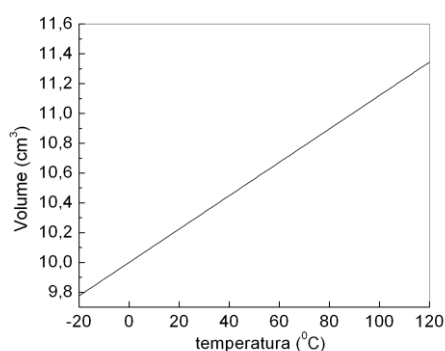
La Temperatura

Il concetto di temperatura è legato all'esperienza quotidiana di caldo-freddo. Secondo la termodinamica la temperatura è la proprietà che indica la direzione del flusso di energia sotto forma di calore tra due corpi. Quindi la temperatura induce un trasferimento di energia tra due corpi nel senso che il calore fluisce sempre dal corpo più caldo a quello più freddo. Affinché ciò avvenga occorre che i due corpi siano separati da pareti diatermiche:

pareti diatermiche	lasciano passare calore
pareti adiabatiche	non lasciano passare calore

Quindi la temperatura **T è la proprietà rilevante per stabilire l'equilibrio termico tra due corpi**: se due corpi hanno la stessa temperatura non scambiano energia sotto forma di calore, sono quindi in equilibrio termico.

Esiste un principio zero della termodinamica che stabilisce che: se il corpo A è in equilibrio termico con il corpo B e pure con il corpo C, allora i corpi B e C sono in equilibrio termico. Questo permette di definire il termometro: due corpi in equilibrio termico con un termometro hanno la stessa temperatura. La temperatura risulta essere una proprietà associata ad un qualsiasi corpo, indipendentemente dalla sua natura.



Le misure di temperatura sono sempre indirette nel senso che ogni termometro sfrutta una proprietà termometrica, cioè una quantità misurabile che cambia con T . L'esempio classico è il termometro a mercurio in cui la temperatura è correlata con il volume di una definita quantità di mercurio (figura a fianco). In particolare si ha

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

dove α è il coefficiente di dilatazione termica della sostanza impiegata. Va ricordato che la curva V/T reale

di un liquido non è esattamente una retta, dato che α cambia lievemente con la temperatura.

La scala di temperatura più comune è la scala Celsius la cui unità è il grado centigrado ($^{\circ}\text{C}$) in cui $T=0^{\circ}\text{C}$ e $T=100^{\circ}\text{C}$ corrispondono rispettivamente alla temperatura di un bagno di acqua/ghiaccio e alla temperatura di ebollizione dell'acqua al livello del mare.

In termodinamica la temperatura si esprime nella scala *assoluta* in Kelvin (K). Le scale Celsius e Kelvin adottano la stessa unità di riferimento in quanto $1^{\circ}\text{C}=1\text{K}$, però differiscono per l'origine: la temperatura del ghiaccio fondente è di 273.15 K, lo zero della scala Kelvin corrisponde a -273.15°C . Quindi

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Diversamente dai ragionamenti fatti per la pressione, il meccanismo microscopico di trasferimento di calore da un corpo ad un altro, rimane per il momento sconosciuto. Per questo serve un'informazione che scaturisce dalla teoria cinetica dei gas.

La teoria cinetica dei gas

L'equazione più conosciuta che lega le 4 quantità termodinamiche appena discusse è l'equazione di stato del gas perfetto

$$PV = nRT$$

in cui R è la costante dei gas che vale 8.3145 J/K.mol nel sistema internazionale (S.I.) in cui P e V sono espressi in Pa e m^3 (o in kPa e l). Un'altra unità assai usata nella pratica è $R=0.082 \text{ l.atm/K.mol}$. Si tratta di una legge limite, nel senso che presuppone che il comportamento dei gas sia lo stesso per tutti i gas, in quanto **nell'equazione non c'è alcun riferimento all'identità delle molecole gassose**. Questa equazione è un'ottima approssimazione per pressioni molto basse, ma in altre circostanze si osservano deviazioni piuttosto consistenti.

Cenni sulla teoria cinetica dei gas

Un gas può essere considerato come un insieme di molecole (particelle) che si muovono in continuazione in modo caotico. Un tentativo di razionalizzare il comportamento dei gas in modo semplificato è costituito dalla teoria cinetica dei gas, che parte dai seguenti presupposti:

- 1) Le molecole del gas si muovono incessantemente in modo casuale e gli urti sulle pareti del recipiente determinano la pressione del gas. Si suppone che le molecole urtino le superfici del recipiente con urti elastici per cui le velocità prima e dopo l'urto hanno lo stesso modulo ma la componente della velocità perpendicolare alla superficie risulta cambiata di segno.
- 2) Le molecole sono puntiformi per cui, in pratica, si urtano raramente ed il loro cammino è essenzialmente quello di particelle libere vincolate in un volume definito
- 3) *Tra le molecole non si esercitano forze*, per cui il movimento di ciascuna molecola è indipendente dalla presenza delle altre, fatta eccezione per le rare collisioni intermolecolari. L'energia potenziale di ciascuna molecola è quindi nulla, per cui le molecole hanno solo energia cinetica.

Attraverso uno sviluppo di equazioni basate sulla legge di Newton si arriva alla seguente **IMPORTANTE** relazione

$$E_c = \frac{3}{2} nRT$$

dove $E_c = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} M v_j^2 = \frac{1}{2} N M \langle v^2 \rangle$ è l'energia cinetica media delle molecole del gas. Questa

relazione ci permette di interpretare la temperatura, non solo in modo macroscopico legato al flusso di calore tra due corpi, ma come una quantità legata ai moti delle particelle microscopiche, in cui ad alte temperature corrisponde una energia cinetica media più elevata. Valgono infatti le seguenti affermazioni

- 1) *l'energia cinetica traslazionale delle molecole del gas è proporzionale alla temperatura*
- 2) *la temperatura rappresenta una misura dell'energia cinetica traslazionale delle molecole del gas*

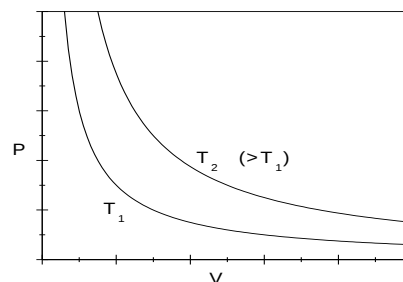
Questo concetto vale anche per i moti rotazionali e vibrazionali delle molecole sia in fase gassosa che in fase condensata. Con questa informazione siamo ora in grado di interpretare il trasferimento di calore da un corpo ad un altro. Tra due corpi a contatto termico, uno caldo e l'altro freddo, avviene un passaggio di energia da quello caldo a quello freddo, che abbiamo chiamato trasferimento di calore. Il meccanismo microscopico è determinato dagli urti tra le molecole del corpo caldo e quelle del corpo freddo, alla superficie di contatto. Dato che le prime sono più veloci, negli urti una parte dell'energia cinetica viene trasferita alle molecole del corpo freddo. Ciò significa che quelle del corpo caldo hanno perso energia cinetica e le altre hanno aumentato la loro energia cinetica. Questo è equivalente a dire che il primo corpo si è raffreddato mentre il secondo si è scaldato. Questo processo continuerà ad avvenire fintanto che la temperatura (e quindi l'energia cinetica media) delle molecole dei due corpi non sarà la stessa. In conclusione la teoria cinetica ci ha fornito una chiave interpretativa semplice del meccanismo microscopico di trasferimento di calore.

L'equazione di stato del gas perfetto

Le prime osservazioni sperimentali che condussero successivamente alla formulazione della legge del gas perfetto furono (principalmente) dovute a Boyle e Charles.

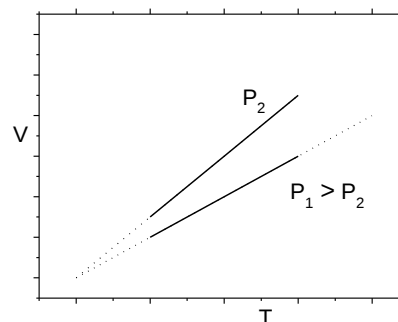
Legge di Boyle $P = \text{cost}/V$ per $n, T = \text{cost}$

Se V diminuisce la distanza tra le pareti diminuisce e la frequenza degli urti sarà maggiore, dato che la velocità media dipende solo da T che è costante. Per gas reali ci sono deviazioni dalla curva iperbolica.



Legge di Charles $V = \text{cost} * T$ per $P, n = \text{cost}$

Se V aumenta la distanza tra le pareti aumenta e la frequenza degli urti diminuisce. Quindi P tende a diminuire. Per tenere P costante occorre aumentare la velocità delle molecole, cioè aumentare T . Per gas reali ci sono deviazioni dalla linea retta. La formula indica la presenza di uno zero assoluto, cioè di una temperatura sotto la quale non si può andare, altrimenti si avrebbero volumi negativi.



È evidente che l'equazione di stato del gas perfetto riassume e completa queste due leggi.

Miscela di gas e legge di Dalton

Se un certo contenitore contiene due o più gas ci possiamo chiedere quale sarà la pressione totale e soprattutto quale sarà la pressione esercitata dai singoli gas nella miscela. Per una miscela di gas ideali vale la legge di Dalton che afferma

La pressione parziale di un gas è uguale alla pressione che eserciterebbe il gas se occupasse da solo l'intero volume.

Quindi per ogni singolo gas j vale la relazione

$$P_j V = n_j R T$$

e sommando su tutti i gas

$$\left(\sum_j P_j \right) V = \left(\sum_j n_j \right) R T$$

$$P V = n R T$$

per cui la miscela di gas si comporta come un gas perfetto con un unico componente. Dividendo le equazioni sopra membro a membro

$$\frac{P_j}{P} = \frac{n_j}{n} = X_j$$

In cui si è definita la frazione molare X_j come: numero di moli del componente j diviso il numero di moli totali. L'ultima equazione si può riscrivere come

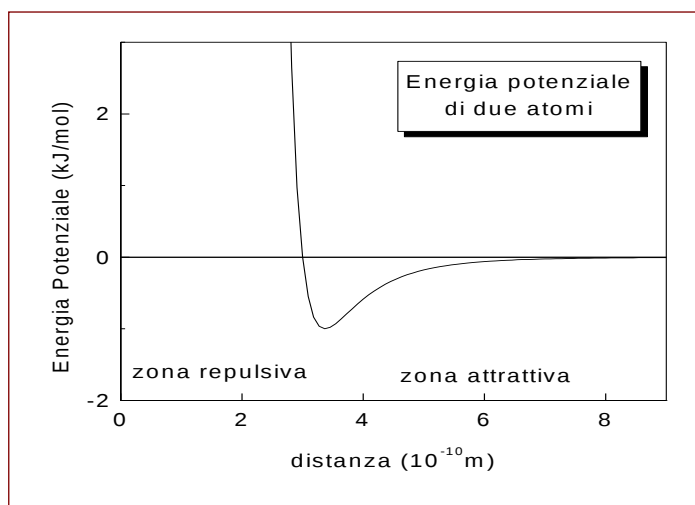
$$P_j = X_j P$$

per la quale la pressione parziale di un gas della miscela è uguale alla pressione totale moltiplicata per la sua frazione molare.

Le forze intermolecolari e i gas reali

Due molecole che si trovano nello spazio esercitano tra di loro delle forze di attrazione o repulsione a seconda della loro distanza. Questo avviene perché le molecole sono composte da elettroni e nuclei e possono deformarsi lievemente sotto l'azione delle forze elettriche dell'altra molecola. Normalmente la curva di energia potenziale di due atomi è simile a quella a fianco con un minimo di energia potenziale intorno a 3-5 Å. A grandi distanze l'energia potenziale è nulla e la forza tra i due atomi ($F = -dE/dR$) è pure nulla. Man mano che la distanza interatomica diminuisce le forze tra i due atomi diventano sempre più attrattive; gli atomi tendono ad avvicinarsi poiché l'energia potenziale diminuisce con la distanza fino al minimo di energia che si trova quando la distanza è circa uguale al diametro molecolare. Per distanze minori di quella del minimo, prevalgono le forze repulsive e l'energia cresce molto rapidamente. Questa energia di interazione è responsabile del comportamento non ideale dei gas. Infatti il modello di gas perfetto prevede che non vi siano interazioni tra le particelle del gas, mentre in realtà esse sono più o meno forti, ma non sono mai completamente trascurabili. Va ricordato che una curva di questo tipo esiste tra tutte le possibili coppie di particelle, ma saranno più rilevanti le interazioni tra molecole vicine.

L'energia dei due atomi comprende anche l'energia cinetica che, come abbiamo visto, risulta proporzionale alla temperatura. Per T basse le particelle non avranno sufficiente energia cinetica per potersi allontanare l'una dall'altra, e resteranno intrappolate nel minimo di energia potenziale, ciò che si verifica nei liquidi e nei solidi. Se al sistema viene fornito calore, la sua temperatura cresce e gli atomi avranno adesso sufficiente energia cinetica da sfuggire dalla buca di energia potenziale e potranno allontanarsi (gas). Quindi il calore di



vaporizzazione altro non è che l'energia necessaria per allontanare le molecole tra di loro, vincendo l'energia potenziale che le tiene vicino nella fase liquida.

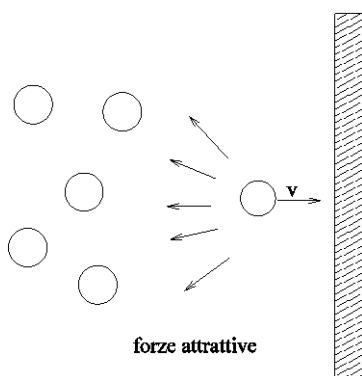
Gas reali

Gli atomi di un gas sono mediamente assai lontani tra di loro (dell'ordine di decine di Å) e solo pochissimi atomi si troveranno a distanze di pochi Å dove le forze intermolecolari sono apprezzabili. Ci si aspetta quindi che nei gas le forze intermolecolari siano piuttosto deboli. All'aumentare del volume le molecole di gas (che riempiono tutto lo spazio a disposizione) saranno mediamente più lontane tra di loro e ci possiamo aspettare che le forze intermolecolari siano ancora più deboli. Quindi a grandi volumi (basse pressioni) ci aspettiamo piccole deviazioni dal comportamento ideale.

Per basse pressioni (cui corrispondono basse densità numerali n/V) le deboli forze intermolecolari saranno presumibilmente attrattivo, per cui ci si aspetta una pressione minore di quella prevista dal comportamento ideale (vedi pagina seguente). Ad alte densità numerali è probabile che un numero crescente di coppie di molecole si troverà a distanze repulsive e ci possiamo aspettare una pressione maggiore di quella ideale. Queste considerazioni sono riassunte nella tabella sottostante.

n/V	Distanze media tra primi vicini	Forze prevalenti	Pressione osservata
piccola	grande	piccolissime	$P(\text{reale}) \approx P(\text{ideale})$
media	media	attrattive	$P(\text{reale}) < P(\text{ideale})$
grande	piccola	repulsive	$P(\text{reale}) > P(\text{ideale})$

Nel caso di liquidi e solidi sappiamo che la densità è circa 1000 volte più elevata di quella dei gas, quindi V_m sarà 1000 volte inferiore e la distanza media tra primi vicini sarà 10 volte inferiore di quella dei gas. Quindi nei liquidi le coppie di atomi vicini si trovano circa nel minimo dell'energia potenziale. L'energia necessaria per allontanarle sarà l'energia necessaria per vaporizzare un liquido e sarà legata alla profondità della buca di potenziale.



Possiamo chiederci quale sarà l'effetto delle forze intermolecolari sulla pressione misurata, rispetto a quella del gas perfetto, ovvero la pressione che si osserverebbe in assenza di forze intermolecolari. Immaginiamo una molecola che sta per urtare una parete e quindi dà il suo contributo alla pressione totale. Se le forze prevalenti sono attrattive questa molecola subisce una forza opposta alla direzione della velocità e quindi risulterà rallentata per cui l'urto con la parete sarà meno energetico ed inoltre gli urti saranno meno frequenti. Quindi *l'effetto delle forze intermolecolari attrattive è di diminuire la pressione*. Viceversa se le forze sono repulsive la velocità della molecola in prossimità della parete viene

aumentata, gli urti saranno più energetici e più frequenti, per cui la pressione risulterà maggiore di quella prevista dal comportamento ideale.

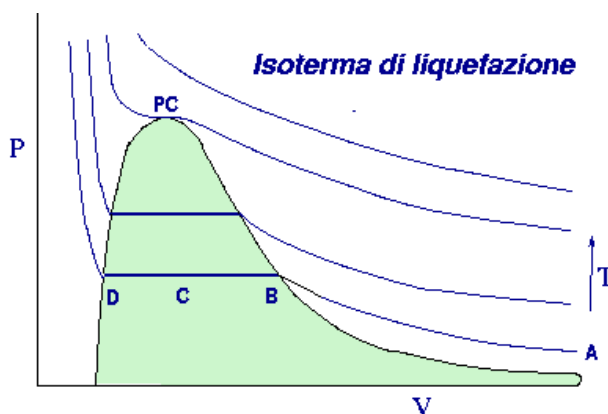
Le isoterme di liquefazione

Il modello di gas perfetto infatti non include la possibilità di liquefare un gas, in quanto non riesce a spiegare perché le molecole stiano vicine tra di loro ed occupino solo una parte del recipiente. Una prova dell'esistenza delle forze intermolecolari è costituita dalla liquefazione dei gas tenendo costante la temperatura e diminuendo il volume. Si mette del gas in un

cilindro e tramite uno stantuffo si diminuisce il suo volume lentamente, in modo che la temperatura del gas sia sempre costante ed uguale a quella di un termostato che circonda il cilindro con pareti diatermiche. Partendo dal punto **A** della figura e diminuendo il volume viene seguita la legge di Boyle per cui la pressione aumenta. Nel punto **B** un'ulteriore diminuzione di volume non provoca più un aumento di pressione, ma l'inizio della formazione di una fase liquida entro il recipiente. Man mano che V diminuisce la frazione della fase liquida aumenta a scapito della fase gassosa, andando verso il punto **C** e fino al punto **D** in cui la fase gassosa è scomparsa.

Durante il tratto **B-D** in cui sono presenti due fasi, la pressione esercitata dal gas in equilibrio con il liquido viene detta **tensione di vapore** del liquido e dipende dalla sola temperatura. Per diminuire ancora il volume, a partire dal punto **D** occorre esercitare una forza molto elevata dato che i liquidi sono molto poco comprimibili.

Ripetendo l'esperimento ad una temperatura più elevata le curve sono grosso modo traslate in alto con la differenza che i punti **B** e **D** (inizio formazione liquido e scomparsa del gas) si avvicinano sempre più. Unendo tutti i punti corrispondenti a **B** e **D** si osserva una curva a campana rovesciata entro la quale sono presenti due fasi. Si arriva ad una temperatura in cui **B** e **D** coincidono (punto critico **PC**) e la curva P/V mostra un flesso orizzontale. Tale temperatura, che è caratteristica di ciascuna sostanza, viene detta



temperatura critica T_c ed è una quantità importante perché al di sopra di essa non si osservano mai due fasi distinte ma sempre un'unica fase. Per $T > T_c$ il liquido occupa sempre tutto il volume del recipiente e viene chiamato **fluido supercritico**. Nonostante il fatto che l'occupazione di tutto il volume lo faccia assimilare ad un gas, va detto che la densità del fluido supercritico può essere anche molto maggiore di quella tipica dei gas ed assomigliare a quella dei liquidi. Il fluido supercritico perciò ha somiglianze sia con la fase liquida che con la fase vapore, in dipendenza dalle condizioni di pressione cui è sottoposto.

Il modello di van der Waals

Nel 1873 van der Waals propose una semplice equazione per descrivere il comportamento dei gas. La correzione all'equazione del gas perfetto parte da due considerazioni.

1) A causa della pendenza molto ripida del ramo repulsivo dell'energia potenziale, a piccole distanze intermolecolari, le molecole risultano quasi incomprimibili, ovvero hanno una sorta di volume proprio. Il volume effettivamente a disposizione di ciascuna molecola sarà quindi il volume totale diminuito del volume proprio di tutte le molecole, detto anche **covolume**. Se il covolume di una mole di gas viene chiamato b allora il volume a disposizione sarà $V - nb$. Una stima di b è possibile considerando che il volume molare dei liquidi può essere assimilato (almeno come ordine di grandezza) al volume proprio molare. Tale volume è circa 1/1000 di quello dei gas. Quindi b sarà proporzionale al volume molecolare per cui per esempio dovrebbe essere che $b(\text{Ar}) > b(\text{He})$; infatti $b(\text{Ar}) = 0.032$ l/mol mentre $b(\text{He}) = 0.024$ l/mol. Ci aspettiamo che una diminuzione del volume effettivo nell'equazione di stato, comporti un aumento della pressione. Quindi questo termine implica in qualche modo l'effetto delle forze repulsive e deve dare un contributo che tende a fare aumentare di pressione.

2) Come abbiamo visto sopra l'effetto delle **forze attrattive** sulla pressione è duplice: gli urti con la parete sono sia meno energetici che meno frequenti. Questa considerazione lascia

pensare che la diminuzione della pressione per effetto delle forze attrattive possa essere proporzionale al quadrato della densità numerale (n/V), oltre che ad una costante caratteristica del gas in esame, che viene indicata con il simbolo a .

L'equazione completa del modello di gas reale di van der Waals è

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

In accordo con quanto appena detto, b tende ad aumentare P , mentre a tende a diminuirla. Le costanti a, b non dipendono da T , ma solamente dal tipo di molecola considerata. L'effetto delle costanti a, b sulla pressione dipenderà dalle condizioni di temperatura e volume. Se V_m è molto grande $V_m \gg b$ e $(1/V_m)^2 \approx 0$ per cui l'eq. di vdW si riconduce all'equazione dei gas perfetti. Man mano che V_m diminuisce le correzioni avranno sempre più effetto sulla pressione. Questo effetto è anche determinato dalla temperatura per cui a T elevate, il primo termine, che tiene conto delle forze repulsive, avrà un peso superiore sul risultato.

Il primo principio della termodinamica

Prima di introdurre il primo principio della termodinamica è necessario definire alcuni concetti e definizioni.

Per gli scopi della termodinamica l'intero universo viene diviso in due parti.

sistema porzione dello spazio a cui ci interessiamo

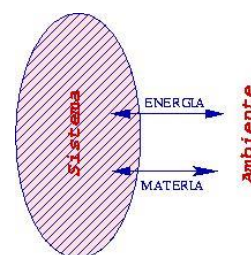
ambiente regione al di fuori del sistema, in cui vengono effettuate le osservazioni e le misurazioni

Il sistema e l'ambiente possono interagire in varie maniere a seconda delle pareti che circondano il sistema e lo separano dall'ambiente. In base a questo criterio si distinguono tre tipi di sistema:

sistema aperto può scambiare materia con l'ambiente

sistema chiuso può scambiare energia con l'ambiente ma non materia

sistema isolato non può scambiare né materia né energia con l'ambiente



Energia

L'energia è la capacità di compiere un lavoro. Per esempio se poniamo una massa ad una certa altezza dal suolo e la lasciamo cadere essa acquisterà energia cinetica a causa della forza gravitazionale. Se la stessa massa la mettiamo ad una altezza maggiore essa acquisterà maggiore energia cinetica ed avrà quindi più possibilità di compiere lavoro. Infatti sappiamo che la sua energia potenziale è mgh dove h è l'altezza dal suolo. Esiste anche un *principio di conservazione dell'energia* per cui la somma dell'energia potenziale e cinetica è costante. Se usiamo la forza gravitazionale per far girare una turbina, come nelle centrali idroelettriche, l'energia potenziale dell'acqua viene prima trasformata in energia cinetica, poi in energia cinetica della turbina ed infine in energia elettrica. Il principio di conservazione può essere generalizzato nella famosa frase: *l'energia non si crea né si distrugge*.

Esistono due tipi principali di energia. L'energia **potenziale** è l'energia che ha un corpo in virtù della sua posizione ed in particolare dal tipo di forze che agiscono su di esso. Nel caso di molecole l'energia potenziale dipende per lo più dalle forze elettriche che le altre molecole esercitano su di essa. L'energia **cinetica** è legata al movimento del corpo e in particolare alla sua velocità e vale $mv^2/2$ dove m è la massa e v la velocità.

In termodinamica l'energia che ci interessa viene chiamata **energia interna**. Essa rappresenta l'energia accumulata nella materia e consiste nell'energia potenziale e cinetica di tutte le molecole che compongono il sistema. Per esempio se un sistema gassoso ha una pressione elevata, allora avrà più possibilità di compiere lavoro. Inoltre, se la sua temperatura è alta l'energia cinetica delle particelle sarà pure alta e ci aspettiamo che il sistema abbia più energia, ed in particolare che abbia più possibilità di cedere energia sotto forma di calore. Nel contesto termodinamico in cui l'energia di interesse è l'energia interna, la definizione iniziale che abbiamo riportato di energia (capacità di compiere lavoro) dovrà essere così generalizzata; l'energia interna di un sistema corrisponde alla sua capacità di compiere lavoro e di cedere calore, cioè di cedere energia sotto una qualsiasi forma.

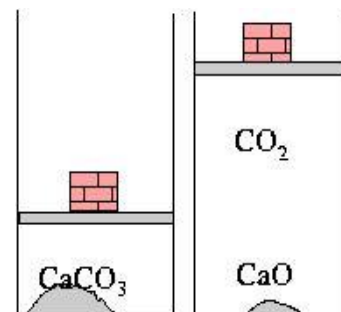
Il nostro sistema potrà avere anche energia gravitazionale mgh ed anche energia cinetica $mv^2/2$ riferita al movimento traslatorio dell'intero sistema; queste però non contribuiscono all'energia interna e non sono rilevanti in termodinamica.

L'unità di misura dell'energia nel sistema internazionale è il *Joule* (J) che corrisponde a $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$.

Lavoro

Il lavoro è un modo di trasferire energia che interviene quando un corpo, sotto l'azione di una forza, subisce uno spostamento. La formula di tale lavoro è $w = Fs$, dove s è lo spostamento e F è la forza che ha agito sull'oggetto. Siamo in presenza di un lavoro, per esempio, quando una molla elastica viene allungata o quando il gas in un cilindro viene compresso o quando un grave viene sollevato.

Un esempio di trasformazione di energia interna in lavoro viene dalla reazione di decomposizione termica del carbonato di calcio ad alta temperatura $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Il recipiente di reazione contiene un pistone mobile in alto, con sopra un peso (vedi figura). Prima della reazione il sistema e l'ambiente sono in equilibrio meccanico. Durante la reazione si sviluppa anidride carbonica gassosa per cui si avrà un aumento di molecole di gas nel recipiente e quindi un aumento di pressione. Quindi l'equilibrio meccanico è rotto ed il pistone si sposta in alto. Il risultato è che il sistema ha compiuto lavoro sull'ambiente sollevando il peso e l'energia spesa è una parte dell'energia interna del sistema.



La sorgente di lavoro di espansione in termodinamica è l'assenza di equilibrio meccanico. L'unità di misura del lavoro è una forza moltiplicata per uno spostamento. Nel sistema internazionale il *Joule* (J) è il prodotto di un newton per un metro

Calore

Il calore è una forma di energia trasferita per effetto della differenza di temperatura tra due corpi. Esso fluisce dal più caldo al più freddo fino a che le temperature si eguagliano e i due corpi sono in equilibrio termico, cioè hanno identica temperatura.

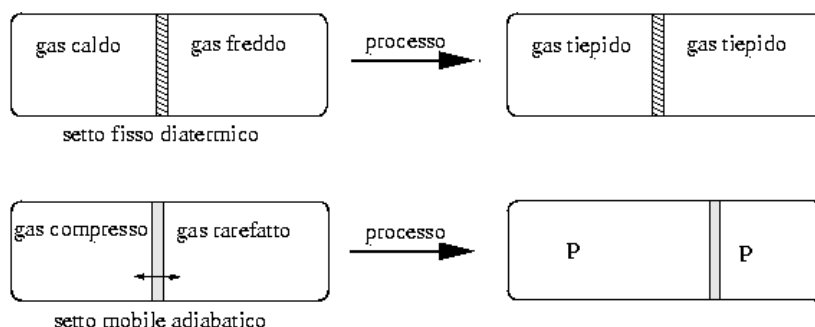
Interpretazione molecolare di lavoro e calore

Quando su un corpo è compiuto del lavoro, esso si sposta e quindi i suoi atomi si muovono tutti nella stessa direzione. Più precisamente la velocità degli atomi, oltre ad un componente random legata ai moti caotici, ha una componente prevalente in una direzione. Un grave che si alza è un esempio evidente: tutti gli atomi si devono muovere in modo sincrono verso l'alto. **Il lavoro è una forma di trasferimento di energia che sfrutta i movimenti organizzati delle molecole.**

Quando invece si trasferisce energia sotto forma di calore la situazione è opposta. Se un corpo caldo cede calore a uno freddo vorrà dire che parte dell'energia cinetica delle particelle del primo è stata trasferita alle particelle del secondo. Ma i moti erano caotici prima del processo e lo rimangono anche durante e dopo il trasferimento di calore. Quindi **il calore è una forma di trasferimento di energia che utilizza i moti caotici.**

Questa distinzione basata su un'interpretazione microscopica avrà delle notevoli conseguenze quando parleremo del secondo principio. Come curiosità si noti che l'utilizzo da parte dell'uomo dell'energia per liberare calore (fuoco) è storicamente molto antecedente all'utilizzo della stessa per produrre lavoro (macchina a vapore, XIX secolo).

Vediamo adesso un semplice esempio, illustrato nella figura, che mette in luce la differente interpretazione microscopica del lavoro e calore.



Consideriamo due gas immessi in un cilindro e separati da un setto. Il cilindro sia formato da pareti adiabatiche e rigide per cui il sistema è isolato dall'ambiente esterno.

Nel primo caso il setto è fisso ma lascia passare calore per cui durante il processo il gas caldo cederà del calore al gas freddo fino a che le temperature saranno uguali. La trasformazione termodinamica ha diminuito l'energia cinetica del gas a sinistra e aumentato quella del gas a destra. Notiamo che il processo ha modificato l'energia cinetica media di entrambi i gas, ma non c'è stato nessuno spostamento di materia per cui la posizione del baricentro di entrambi i gas è rimasta inalterata. Durante il processo la velocità media delle molecole è nulla (non la velocità quadratica) e le molecole non hanno alcuna direzione preferenziale di movimento, ma sono soggette esclusivamente a moti caotici.

Nel secondo processo il setto è mobile ma adiabatico, per cui si sposterà verso destra fino a che le due pressioni saranno uguali e si realizzerà un equilibrio meccanico. Quindi il baricentro di entrambi i gas durante il processo si è spostato verso destra. Poiché la velocità del baricentro è nient'altro che la velocità media delle molecole, deduciamo che le molecole durante il processo hanno avuto una velocità netta diretta verso destra assieme ad una componente random con valor medio nullo. Poiché la prima è stata decisiva nel processo di espansione/compressione, il risultato è che il lavoro effettuato/subito ha usufruito di movimenti ordinati e sincronizzati delle molecole, senza alcun effetto dei movimenti random. Dato che il lavoro prevede uno spostamento in una direzione, è sempre verificato che il lavoro sfrutta i moti organizzati (direzionali) delle molecole.

Formulazione del primo principio

Consideriamo un sistema chiuso composto da n moli di una sostanza qualunque. Lo stato termodinamico è identificato dalle 4 variabili P, T, V, n di cui 3 possono essere scelte dall'operatore mentre la quarta è determinata univocamente dall'equazione di stato. Poiché n è definito e costante, i cambiamenti di stato termodinamico saranno definiti dalla tripletta P, T, V . Prima del processo il sistema si trova nello stato iniziale 1 con P_1, T_1, V_1 . Viene poi sottoposto ad un processo in cui scambia del lavoro e/o del calore con l'ambiente. Dopo tale processo lo stato del sistema sarà cambiato: diciamo che si trova nello stato 2 identificato da P_2, T_2, V_2 .

Il primo principio della termodinamica esprime la conservazione dell'energia del sistema che, sottoposto ad un processo, passa dallo stato 1 allo stato 2

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

q e w sono rispettivamente il calore ed il lavoro scambiati durante il processo, cioè scambi di energia tra il sistema e l'ambiente. ***Calore e lavoro non hanno nulla a che vedere con lo stato del sistema semplicemente perché non sono associati ad un sistema né ad un ambiente, ma ad un processo.***

$U_2 - U_1 = \Delta U$ è la variazione di energia interna nel passare dallo stato 1 allo stato 2. L'energia interna del sistema dipende esclusivamente dallo stato. Come in molti altri casi possiamo osservare che ciò che conta non è tanto l'energia assoluta quanto la sua variazione da uno stato all'altro. U è una grandezza estensiva, dato che se il sistema raddoppia, la sua energia dovrà anch'essa raddoppiare. La sua forma intensiva è $U_m = U/n$ che esprime l'energia interna molare.

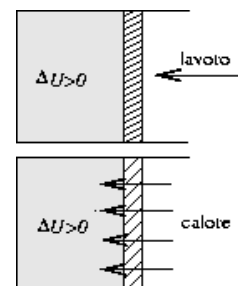
Il primo principio afferma che

La variazione di energia interna di un sistema in un dato processo è data dalla somma del calore e del lavoro scambiati durante il processo

Sottolineando l'aspetto di conservazione dell'energia, si può dire anche così: l'energia finale del sistema U_2 sarà uguale all'energia prima del processo U_1 sommata dell'energia che il sistema ha scambiato nel processo. Occorre adesso stabilire una convenzione sul segno del lavoro e calore che sia consistente con la formulazione del primo principio. Evidentemente se il sistema assorbe calore, U deve aumentare e così se sul sistema viene eseguito del lavoro. Perciò

q è positivo se assorbito dal sistema e negativo se ceduto dal sistema all'ambiente.

w è positivo se eseguito sul sistema e negativo se il sistema compie lavoro sull'ambiente.



Un corollario del primo principio è: *in un sistema isolato l'energia interna è costante*. Questo enunciato esprime in modo evidente il principio di conservazione dell'energia: dato che un sistema isolato non scambia energia, la sua energia deve rimanere costante.

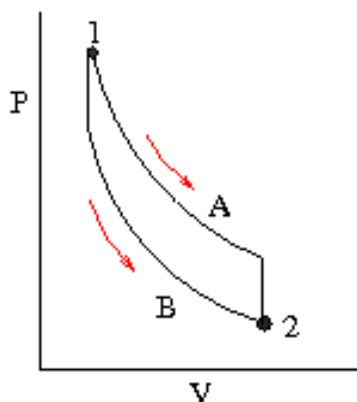
Esperimenti di Joule

Il primo principio fu formulato da Joule mediante le informazioni ottenute da una serie di celebri esperimenti. Una quantità di acqua veniva riscaldata mediante un'elica, o una corrente elettrica, o mediante una sorgente più calda. In tutti i casi il sistema passava dallo stato iniziale allo stesso stato finale, sia quando veniva eseguito del lavoro sia quando assorbiva del calore. Questo significa che lavoro e calore concorrono a determinare lo stato finale del sistema. Deve allora esistere una funzione energia che dipende solamente dagli stati iniziale e finale e non dal dettaglio del processo. Questa intuizione fu assai rivoluzionaria per quei tempi (metà del XIX secolo) in quanto calore e lavoro erano visti come due quantità diverse e non trasformabili reciprocamente. Joule calcolò anche l'equivalente meccanico del calore $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ dato che prima di allora lavoro e calore erano misurati da unità diverse. Joule comprese che entrambi erano forme di trasferimento di energia, come fu poi largamente sfruttato nella macchina a vapore che ha molto contribuito alla rivoluzione industriale.

Funzioni di stato e funzioni di processo

Consideriamo due processi che portano dallo stesso stato iniziale (identificato da una quadrupletta $n_1P_1V_1T_1$) allo stesso stato finale $n_2P_2V_2T_2$, ma procedono per due percorsi diversi A e B (vedi figura). Il primo principio vale per entrambi i cammini, per cui

$$U_2 - U_1 = q_A + w_A = q_B + w_B$$



Non c'è nessuna ragione per cui il calore q_A debba essere uguale a q_B , dato che i processi A e B sono diversi, anche se connettono gli stessi stati del sistema. Il primo principio afferma che la somma $q_A + w_A$ deve essere uguale a $q_B + w_B$, e questo vale per qualsiasi cammino tra gli stessi stati iniziale e finale. Non avrebbe senso scrivere q_1 o q_2 poiché il calore va riferito ad un cammino (o processo) e mai ad uno stato. Parlare di lavoro o calore di un certo sistema in un certo stato non ha senso alcuno.

Per processi infinitesimi il primo principio prende la forma

$$dU = dq + dw$$

dove dq e dw significano semplicemente calore e lavoro riferiti ad un processo infinitesimo e non differenze di lavoro o calore.

Conclusioni:

1. **L'energia interna è una funzione di stato**
2. **Calore e lavoro sono funzioni del processo (o del cammino)**

Funzioni di stato	$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$	Dipende solo dai punti 1 e 2, non dal percorso che congiunge i due stati 1 e 2.
Funzioni di percorso	$\int_{1(A)}^2 dq = q_A$	Dipende dal percorso (A) che congiunge i punti 1 e 2.

Processi reversibili e irreversibili

Un processo (o trasformazione) è il passaggio di un sistema da uno stato iniziale ad uno stato finale attraverso una successione continua di stati intermedi. Un processo è infinitesimo se avviene con variazioni infinitesime delle variabili del sistema. I processi termodinamici possono essere di due tipi:

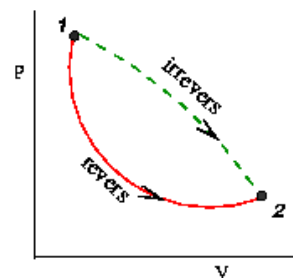
Processi reversibili Durante tutto il processo sistema ed ambiente sono in equilibrio meccanico e termico a meno di un infinitesimo. Questo significa che in ogni istante la direzione del processo può essere invertita con modifiche minuscole alle condizioni termodinamiche. Quindi in un processo reversibile in cui il sistema scambia calore o lavoro, la pressione e temperatura interna ed esterna saranno praticamente uguali. Riassumendo

Processo reversibile di scambio di calore	$T(\text{interna}) = T(\text{esterna}) + dT$
Processo reversibile di scambio di lavoro	$P(\text{interna}) = P(\text{esterna}) + dP$

Così definiti i processi avrebbero una durata infinita; si parla allora di processo *quasi statico* quando le condizioni della reversibilità sono quasi soddisfatte, ovvero le condizioni non sono di equilibrio ma di quasi equilibrio. Le variabili termodinamiche sono perfettamente definite durante l'intero processo reversibile.

Processi irreversibili Sono i processi naturali in cui sistema e ambiente evolvono verso uno stato di equilibrio termodinamico passando attraverso stati di non equilibrio. Sistema ed ambiente non sono in equilibrio durante il processo, ma solo alla fine di esso. Se il processo è

troppo veloce durante il suo svolgimento non è possibile definire rigorosamente le variabili termodinamiche P, T poiché esse non sono uniformi in tutto il sistema a causa di turbolenze o gradienti termici. Un'ulteriore conseguenza è che l'equazione di stato non può essere applicata durante il processo. Nel vocabolario termodinamico i termini trasformazione naturale, irreversibile, spontanea sono usati come sinonimi. Un esempio tipico è l'espansione spontanea di un gas compresso in uno spazio vuoto.

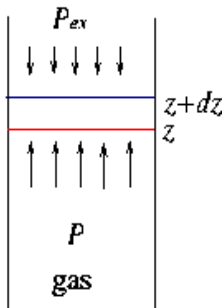


I processi reversibili che coinvolgono sistemi chiusi possono essere rappresentati in un piano P/V dato che n è costante e T è determinata dall'equazione di stato. Ogni punto P/V della linea continua soddisfa l'equazione di stato del fluido contenuto nel volume V e rappresenta la successione di stati durante il processo. Nel caso irreversibile la linea tratteggiata indica solo il senso della trasformazione ma non gli stati intermedi che non sono stati di equilibrio.

Lavoro di espansione

Consideriamo un gas contenuto in un cilindro con un pistone mobile di area A e di massa trascurabile (vedi figura) su cui agiscono la pressione del gas P dall'interno e la pressione esterna P_{ex} . La forza esercitata dall'esterno sul pistone è $F_{ex} = P_{ex}A$ per cui il lavoro infinitesimale dw eseguito dal sistema contro la forza opponente F_{ex} per spostare il pistone di una distanza dz è

$$dw = -F_{ex} dz = -\frac{F_{ex}}{A} Adz = -P_{ex} dV$$



Se $P > P_{ex}$ dz è positivo (come nella figura) e anche dV è positivo: il sistema si è espanso ed ha compiuto lavoro sull'ambiente poiché ha agito contro la forza esercitata dall'ambiente. Il lavoro è quindi negativo in accordo con le definizioni precedenti, e l'energia interna del sistema diminuisce, dato che avendo compiuto del lavoro la sua capacità di compiere ulteriore lavoro è diminuita. Viceversa nel caso in cui dz è negativo è l'ambiente che ha compiuto lavoro sul sistema, che ha aumentato la sua energia interna.

Per una variazione finita di volume, il lavoro si ottiene integrando l'equazione sopra che corrisponde a sommare gli infinitesimi dw del processo tra i volumi degli stati iniziale e finale

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

Si potrebbe osservare che il lavoro risulta dal prodotto di una variazione di volume per una pressione, ovvero dal prodotto di una grandezza intensiva per una estensiva, e da questo sostenere che il lavoro è una grandezza estensiva. Questo è un non senso poiché il lavoro non è riferito a un sistema ma ad un processo per cui non è né estensivo né intensivo. Questi attributi hanno senso solo se riferiti alle funzioni di stato. Vediamo ora alcuni casi di lavoro.

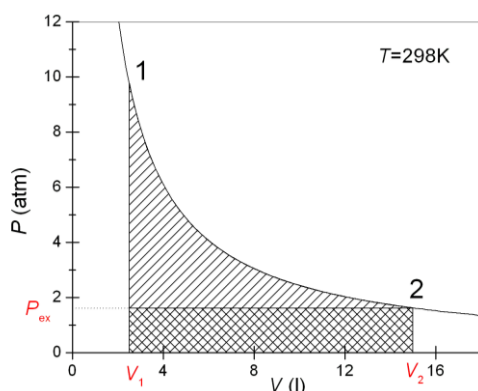
Espansione contro pressione esterna costante. Se la pressione esterna è costante, cioè non dipende dalla variabile di integrazione V , allora l'integrale del lavoro è semplice

$$w = -P_{ex} (V_2 - V_1)$$

Se $P > P_{ex}$ allora $V_2 > V_1$ e questo lavoro è l'equivalente del sollevamento di un peso costante. Nel caso in cui $P_{ex} = 0$ il sistema non compie alcun lavoro dato che non deve vincere nessuna forza.

Espansione reversibile isoterma del gas perfetto. Se la pressione esterna è uguale a quella interna (a meno di un infinitesimo) allora $dw = -P_{ex} dV = -P dV$ per cui alla pressione esterna si può sostituire quella interna. In generale P e V saranno legati dall'equazione di stato per cui $P(V)$ e la pressione cambierà durante la trasformazione. Se consideriamo un gas perfetto tenuto a temperatura costante da un termostato, l'espressione integrale può essere risolta

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



e si osserva che se $V_2 > V_1$ il lavoro risulta negativo, in accordo con le convenzioni adottate. Questo lavoro equivale a sollevare un peso che durante l'espansione viene gradualmente diminuito in modo che sia costantemente realizzato l'equilibrio meccanico tra ambiente e sistema.

Rappresentazione grafica del lavoro di espansione

In un grafico P/V il differenziale PdV corrisponde all'area di un rettangolo di altezza P e base dV per cui l'intero lavoro corrisponde all'area sottesa dalla curva $P(V)$. Nel caso di lavoro reversibile isoterma del gas perfetto, il lavoro corrisponde all'area sottesa dalla curva isoterma $P = nRT/V$ (iperbole) mentre nel caso di lavoro irreversibile contro pressione esterna costante il lavoro è l'area del rettangolo di base $(V_2 - V_1)$ e altezza P_{ex} . I punti 1 e 2 corrispondono agli stati iniziale e finale di entrambi processi condotti alla temperatura costante di 298K. Si nota immediatamente che il lavoro reversibile è maggiore di quello irreversibile, il che conferma ancora una volta che il lavoro dipende da come viene condotto il processo. Evidentemente poiché il ΔU dei due processi è lo stesso, anche il calore scambiato per mantenere costante la temperatura sarà diverso nei due processi.

Dipendenza dell'energia interna dalla temperatura

Lo stato termodinamico di un sistema chiuso monocomponente è completamente definito dalle quattro variabili P, V, T, n . Il fatto che U sia una funzione di stato significa che essa deve essere espressa mediante le funzioni termodinamiche che identificano lo stato. Inoltre l'esistenza dell'equazione di stato $f(P, T, V, n) = 0$ implica che le variabili indipendenti (che posso scegliere a piacere) sono in realtà tre e non quattro, dato che una di esse può essere espressa in funzione delle altre tre. Quindi, ogni funzione di stato estensiva può essere espressa mediante tre sole variabili indipendenti.

La dipendenza dalla quantità di materia è semplice per funzioni di stato estensive, per es. $U = U_m n$ dove U_m è l'energia interna molare. La dipendenza da T significa che l'energia interna dipende dall'energia cinetica media delle particelle, mentre la dipendenza da V (per n fissato) esprime la dipendenza dalla densità numerale n/V che determina una sorta di distanza media tra le molecole più vicine e ha effetto sull'entità delle forze intermolecolari (come visto per i gas reali). Una proprietà particolare del gas perfetto è che le forze intermolecolari sono nulle, per cui in questo caso $U = U(T, n)$ e non c'è dipendenza dal volume. Quindi

per il gas perfetto U dipende solo da n e T

Va infine ricordato che la definizione di una nuova funzione di stato del sistema non aggiunge informazioni prima mancanti sullo stato del sistema, ovvero lo stato del sistema è ancora completamente specificato dalle quattro variabili P, V, T, n . Infatti, l'energia interna viene definita in funzione delle quattro variabili (eliminando quelle non indipendenti) e non aggiunge elementi nuovi sullo stato del sistema. Nondimeno però ci permette di formulare l'importante principio appena esposto.

Alcuni tipi di processi

Processi isotermi

Per realizzare processi a temperatura costante occorre mettere il nostro sistema in contatto termico con un termostato, cioè un oggetto che cede o assorbe calore in modo da mantenere costante la temperatura del sistema. L'esempio più classico di termostato è costituito da un bagno di acqua e ghiaccio in equilibrio, che mantiene un sistema a 0°C . Se il sistema durante un processo tende a riscaldarsi, allora il bagno assorbe del calore e lo utilizza per fondere del ghiaccio, mantenendo costante la sua temperatura. Viceversa nel caso in cui il sistema tenda a raffreddarsi il termostato cederà calore per mantenere costante la temperatura. Consideriamo per semplicità processi isotermi di un sistema composto da un gas perfetto.

:

Espansione isoterma reversibile di un gas perfetto dallo stato $P_1V_1=nRT$ allo stato $P_2V_2=nRT$	Espansione isoterma irreversibile di un gas perfetto contro pressione esterna P_2 tale che $P_2V_2=nRT$, ovvero fino a che si realizza equilibrio meccanico con l'ambiente.
$w = -nRT \ln(V_2/V_1)$	$w = -P_2(V_2 - V_1)$
$\Delta U = 0$	$\Delta U = 0$
$q = -w$	$q = -w$

Abbiamo già visto che il lavoro di espansione reversibile è maggiore di quello irreversibile. Per un gas perfetto U dipende solo da T , quindi a temperatura costante $\Delta U=0$. Se un sistema compie lavoro sull'ambiente consumerà parte della sua energia interna e la temperatura tenderà a diminuire. In condizioni isoterme per tenere costante la temperatura, il sistema assorbirà del calore che andrà a ripristinare l'energia interna consumata nel lavoro. In pratica lo scambio di energia riguarda solo l'ambiente, in quanto il sistema assorbe esattamente la stessa quantità di energia che cede: assorbe energia sotto forma di calore e la cede sotto forma di lavoro. Notare però che lo stato del sistema è cambiato.

Nel caso di gas reali U dipende anche da V e siccome questo è cambiato durante il lavoro espansivo, ΔU sarà piccolo ma non nullo. In questo caso quindi non vale la relazione $q = -w$.

Processi ciclici

Gli stati iniziale 1 e finale 2 coincidono per cui $U_2=U_1$, $\Delta U=0$. Quindi dal primo principio $q = -w$ per processi reversibili e non.

Processi isocori ($V=\text{cost}$)

Dato che per realizzare lavoro espansivo occorre una variazione di volume, nei processi isocori il lavoro è nullo, per cui il primo principio prende la forma $\Delta U = q$. Questa relazione mostra che il calore scambiato è uguale alla variazione di una funzione di stato, e pertanto non dipende dal percorso ma solamente dagli stati iniziale e finale. In realtà questa proprietà deriva dal fatto che il percorso che collega gli stati iniziale e finale è stato univocamente scelto nell'imporre che il volume rimanga costante. Comunque, questa proprietà conferisce al calore scambiato a volume costante q_V una particolare importanza. Infatti sfruttando la relazione generale che definisce la capacità termica di un corpo $C = q/\Delta T$ possiamo scrivere (per processi a $V=\text{cost}$)

$$C = \frac{q}{\Delta T} \stackrel{V=\text{cost}}{=} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V$$

dove C_V è detta **capacità termica a volume costante**. C_V è una funzione di stato estensiva ed aumenta con la temperatura. Nel gas perfetto monoatomico (cioè senza moti vibrazionali né rotazionali, ma solo energia cinetica traslazionale) dalla teoria cinetica dei gas si ricava

$$U = E_c = \frac{3}{2}nRT \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{3}{2}nR$$

Processi isobari ($P=\text{cost}$) e funzione Entalpia

Secondo il primo principio, nei processi a volume costante tutto il calore assorbito (ceduto) ha l'unico effetto di aumentare (diminuire) l'energia interna, dato che il lavoro è nullo. Consideriamo un processo isobaro per un sistema chiuso composto da un gas, inizialmente in equilibrio meccanico con l'ambiente che supponiamo essere formato da un barostato, ovvero un dispositivo capace di cambiare il volume del sistema in modo che la sua pressione risulti sempre uguale alla pressione del barostato stesso. Il barostato quindi scambia lavoro col sistema fino a che la pressione del sistema non raggiunge il valore imposto.

Se al sistema viene ceduta una certa quantità di calore, la sua temperatura tende a crescere e, conseguentemente, anche il prodotto PV . Anche se il gas non si comporta come un gas ideale, un aumento dell'energia cinetica media non può che aumentare la pressione. Affinché P rimanga costante è necessario che il volume aumenti, quindi il barostato subirà del lavoro da parte del sistema che si espande. Il risultato è che **il calore assorbito dal sistema a $P=\text{cost}$ in parte va ad aumentare l'energia interna ed in parte viene restituito all'ambiente sotto forma di lavoro**. Con analoghi ragionamenti si può dire che **il calore ceduto dal sistema a $P=\text{cost}$ in parte proviene dall'energia interna, che diminuisce, ma viene parzialmente recuperato dall'ambiente che compie lavoro sul sistema**.

Schematizzando:

$$q(>0) \rightarrow \Delta T(>0) \rightarrow \Delta(PV>(>0) \rightarrow \Delta V(>0) \rightarrow w(<0)$$

Quindi per un dato sistema una quantità di calore fornita a $V=\text{cost}$ provoca un innalzamento di temperatura superiore a quello osservato quanto la stessa quantità di calore viene fornita a $P=\text{cost}$.

Per processi a $P=\text{cost}$ è comodo definire una nuova funzione di stato detta **entalpia** e definita come

$$H = U + PV$$

Per un processo infinitesimo a $P=\text{cost}$, ricordando che il differenziale di un prodotto è $d(PV) = PdV + VdP$

$$\begin{aligned}
 dH &= dU + d(PV) \\
 &= dq + dw + PdV + VdP \\
 &= dq - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP \\
 &= dq
 \end{aligned}$$

dove l'espressione del lavoro è $dw = -PdV$ dato che $P = P_{ex}$ in quanto il sistema è in equilibrio meccanico con l'ambiente, e il differenziale dP è nullo poiché la pressione è tenuta costante. Questo risultato indica che il calore scambiato in un processo infinitesimo a pressione costante, dq_P è uguale al differenziale (esatto) di una funzione di stato. Quindi dopo integrazione $\Delta H = q_P$ per cui **il calore scambiato dal sistema a pressione costante è uguale alla variazione di H .**

Per un processo generico, non necessariamente a $P = \text{cost}$, la variazione di H è

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1$$

ed in particolare per un gas perfetto la differenza tra H e U dipende solo dalla temperatura

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

Quindi per il gas perfetto, come già visto per U , anche H è funzione della sola temperatura. Per i gas reali occorre invece inserire una dipendenza anche dalla pressione. Anche l'entalpia, al pari dell'energia interna, aumenta in modo monotono con la temperatura.

Processi adiabatici

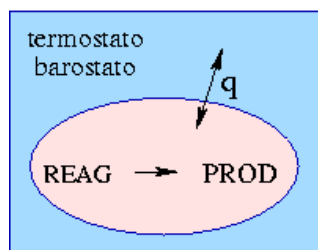
Nei processi adiabatici il sistema non scambia calore con l'ambiente, per cui il primo principio prende una forma particolarmente semplice

$$\Delta U = w$$

per cui il lavoro eseguito o subito dal sistema è uguale alla variazione di una funzione di stato. Ricordiamo che nel caso di processi isotermi il lavoro effettuato veniva compensato da un assorbimento di calore in modo da ripristinare l'energia perduta (esatto per gas perfetti, approssimato per i gas reali). Se un sistema si espande adiabaticamente contro l'ambiente, il lavoro effettuato andrà tutto a consumare l'energia interna del sistema e ci dobbiamo aspettare che la temperatura diminuisca.

Termochimica

La termochimica studia il calore in gioco nelle reazioni chimiche. Il sistema è costituito dal recipiente ove avviene la reazione chimica, ed è connesso con un termostato. Il calore sviluppato o assorbito nella reazione chimica tenderebbe a cambiare la temperatura se il sistema fosse adiabatico, ma la presenza del termostato fa sì che il sistema assorba o ceda il



calore necessario affinché la sua temperatura rimanga costante. Sappiamo che il calore è una funzione di percorso, ovvero del modo con cui viene condotto il processo. Nelle condizioni isocore o isobare però il calore è uguale alla variazione di una funzione di stato, per cui conviene lavorare in una di queste due condizioni in modo da poterci disinteressare degli altri dettagli del processo e tenere in considerazione soltanto lo stato iniziale e lo stato finale del sistema. Operiamo quindi

$$\begin{array}{ll} \text{a } V=\text{cost} & q=\Delta U \\ \text{oppure a } P=\text{cost} & q=\Delta H \end{array}$$

Consideriamo che la reazione avvenga fino a completezza, cioè l'equilibrio chimico tra reagenti e prodotti sia completamente spostato verso i secondi.

Riassumendo, il tipico esperimento di termochimica è il seguente:

- 1) il sistema si trova inizialmente in equilibrio con l'ambiente
- 2) avviene la reazione e lo sviluppo di calore e/o il cambiamento di moli gassose rompe l'equilibrio con l'ambiente
- 3) l'ambiente interagisce col sistema (scambia calore e/o lavoro) ripristinando le condizioni iniziali di P e T .
- 4) il calore scambiato è la quantità di interesse per la termochimica.

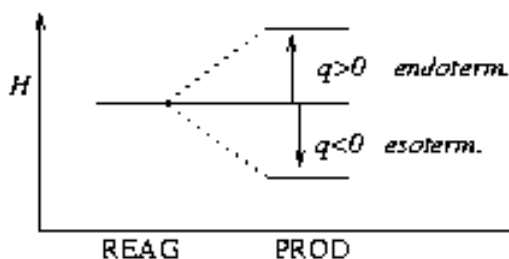
Quindi il motore dello scambio energetico tra sistema ed ambiente va cercato nella trasformazione chimica cui è sottoposto il sistema.

Notare che ci troviamo adesso in una situazione diversa dai processi finora visti. Nei casi precedenti un cambiamento di stato del sistema era connesso a uno scambio di calore o di lavoro con l'ambiente. Adesso avviene una reazione chimica nel sistema per cui il suo stato cambia non per azione dell'ambiente, ma a causa di un processo interno. Il nuovo stato in cui sono presenti i prodotti della reazione non sarà normalmente in equilibrio con l'ambiente per cui durante o dopo la reazione ci sarà uno scambio energetico con l'ambiente.

Possiamo distinguere due tipi di processi in base al segno del calore in gioco nella reazione. Supponendo di operare in modo isobaro, le due possibilità sono riassunte nella tabella e nella figura qui di seguito riportate.

$q > 0$	Processi endotermici, la reazione assorbe calore. In un recipiente adiabatico T diminuisce	$\Delta H > 0$	Il termostato cede calore
$q < 0$	Processi esotermici, la reazione sviluppa calore. In un recipiente adiabatico T aumenta	$\Delta H < 0$	Il termostato assorbe calore

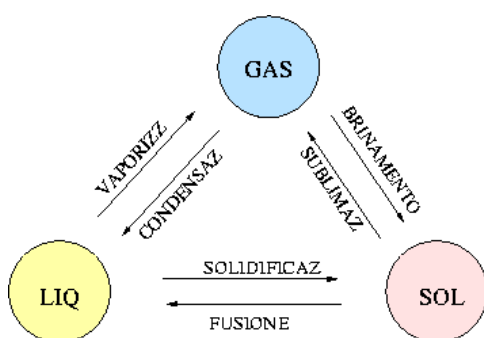
Il calore in gioco a pressione costante nelle trasformazioni chimico-fisiche di un sistema, è dato dalla variazione di entalpia, che non dipende dal percorso, ma solo dagli stati iniziale e finale. Dato che in generale la funzione entalpia, oltre che dalla temperatura, dipende anche dalla pressione, è comodo riportare la variazione di entalpia in condizioni standard, cioè riferendola alla pressione standard $P^0=1$ bar; questa convenzione viene indicata con un apice 0 , mentre la temperatura viene specificata a parte. Quindi l'**entalpia standard di reazione** è



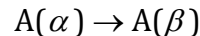
$$\Delta H^0 = H(\text{Prodotti nello stato standard}) - H(\text{Reagenti nello stato standard})$$

Per reazioni chimiche intendiamo non solo le tradizionali reazioni in cui delle sostanze si trasformano in altre sostanze, ma anche altri processi che coinvolgono una modificazione dello stato microscopico del sistema. Vediamo come vengono definite le entalpie standard riferite a qualcuno dei più comuni processi chimico-fisici.

Entalpia delle transizioni di fase



Una *transizione di fase* corrisponde al cambiamento di stato di aggregazione di una stessa sostanza pura. Se i due stati di aggregazione vengono indicati con α e β la reazione generalizzata, per una sostanza A, è



La variazione di entalpia standard associata al passaggio di stato e riferita a una mole di sostanza nel suo stato standard, ed alla temperatura di transizione, si chiama entalpia di transizione

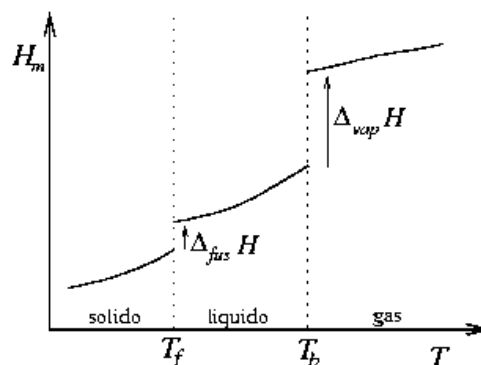
$$H^0(\beta) - H^0(\alpha) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H^0$$

Per esempio il cambiamento di stato da ghiaccio ad acqua liquida alla temperatura di fusione è $\Delta_{fus} H^0(273\text{ K}) = +6.0\text{ kJ/mol}$, mentre da acqua liquida a vapore acqueo $\Delta_{vap} H^0(373\text{ K}) = +41\text{ kJ/mol}$.

Le possibili transizioni di fase sono riportate nella figura qui accanto. Poiché l'entalpia è una funzione di stato, se invertiamo lo stato iniziale con il finale, ΔH deve cambiare di segno. Per esempio

$$\Delta_{fus} H = -\Delta_{solid} H.$$

Nel grafico è invece riportato l'andamento dell'entalpia molare al variare della temperatura per una pressione assegnata e costante. Come si vede l'entalpia cresce con T in modo continuo e monotono per ciascuna fase. Alle temperature di transizione la funzione ha invece una discontinuità derivante dal fatto che durante la transizione (simultanea presenza di due fasi) la temperatura rimane costante e il calore assorbito va ad aumentare l'entalpia del sistema attraverso un progressivo passaggio da una fase all'altra.



Entalpia delle reazioni chimiche

Una generica reazione chimica viene indicata attraverso l'equazione stechiometrica

$$\sum_{REAG} \nu_J X_J = \sum_{PROD} \nu_J X_J$$

dove X_J sono le sostanze che partecipano alla reazione. Il ΔH^0 si riferisce a

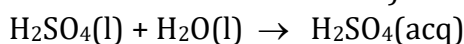
$$\Delta H^0 = \sum_{PROD} \nu_J H^0(J) - \sum_{REAG} \nu_J H^0(J)$$

dove $H^0(J)$ indica il valore dell'entalpia molare della sostanza J -esima alla pressione standard. Se convenzionalmente prendiamo negativi i coefficienti stechiometrici ν_J dei reagenti, allora possiamo riscrivere l'equazione sopra in modo più compatto

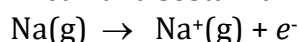
$$\Delta H^0 = \sum_J \nu_J H^0(J)$$

Riportiamo un elenco di tipiche reazioni di interesse in termochimica:

Soluzione - Una sostanza viene messa in un solvente in largo eccesso. Per esempio l'acido solforico sciolto in acqua (reazione fortemente esotermica)



Ionizzazione - Riguarda la reazione in cui una sostanza in fase gassosa perde un elettrone.



La reazione di ionizzazione di atomi e molecole stabili è sempre endotermica, poiché occorre fornire energia per allontanare un elettrone dalla molecola. Per es. l'entalpia di ionizzazione del gas nobile Neon (che è molto stabile) è $\Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Ne}) = +2080 \text{ kJ/mol}$ mentre quella del Sodio è solo $\Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Na}) = +494 \text{ kJ/mol}$.

Cattura elettronica - È il processo inverso della ionizzazione



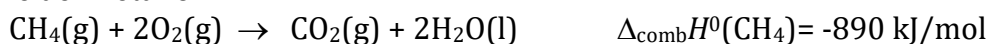
L'entalpia di cattura elettronica può essere sia negativa che positiva. Per gli atomi risulta positiva per gli elementi alcalino-terrosi (Be, Mg, Ca) e per i gas nobili (He, Ne, Ar) mentre per gli altri elementi è in generale negativa, ovvero l'aggiunta di un elettrone è una reazione esotermica.

Dissociazione - È il processo in cui si ha la rottura di un legame chimico



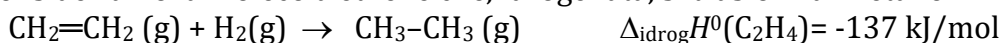
Le entalpie di dissociazione sono sempre positive, poiché i prodotti sono meno stabili dei reagenti.

Combustione - Riguarda la reazione di una sostanza con ossigeno molecolare. Per la combustione del metano



Il $\Delta_{\text{comb}} H^0$ si riferisce ad una mole di combustibile ed è perciò una quantità intensiva.

Idrogenazione - Riguarda la reazione di una sostanza con idrogeno molecolare. Come esempio consideriamo la molecola etilene che, idrogenata, si trasforma in etano

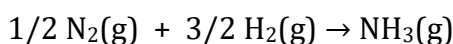


Il $\Delta_{\text{idrog}} H^0$ si riferisce ad una mole di sostanza ed è perciò una quantità intensiva.

Entalpia di formazione

Si definisce entalpia di formazione $\Delta_f H^0$ di un composto, la variazione di entalpia standard della reazione di formazione del composto stesso a partire dagli elementi che lo costituiscono. Gli elementi vanno presi nel loro stato di riferimento, ovvero nel loro stato più stabile alla temperatura di lavoro e alla pressione di 1 bar.

Per esempio consideriamo l'ammoniaca in fase gassosa. Gli elementi costituenti sono idrogeno e azoto che nel loro stato di riferimento a temperature usuali sono $H_2(g)$ e $N_2(g)$. La reazione di formazione è quindi



Quindi il ΔH^0 della reazione, ovvero il $\Delta_f H^0 (NH_3)$, è $H^0(NH_3) - 1/2 H^0(N_2) - 3/2 H^0(H_2)$.

Per convenzione si assume che l'entalpia di tutti gli elementi presi nel loro stato standard sia uguale a zero.

Legge di Hess

Il ΔH^0 di una reazione complessiva coincide con la somma delle ΔH^0 delle singole reazioni parziali in cui la reazione complessiva può essere suddivisa. Questa legge sfrutta semplicemente la proprietà che l'entalpia è una funzione di stato per cui per due processi sequenziali è additiva.

Sostanze 1 $\rightarrow$ Sostanze 2 $\rightarrow$ Sostanze 3

$$\Delta H_{1 \rightarrow 3} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3}$$

$$= H_2 - H_1 + H_3 - H_2 = H_3 - H_1$$

Si nota che le Sostanze 2 non hanno alcun effetto sulla variazione di entalpia dai reagenti (Sostanze 1) ai prodotti (Sostanze 3) in armonia con il concetto di funzione di stato, che implica che gli stati intermedi tra stato iniziale e finale non hanno alcun effetto sulla variazione della funzione di stato.

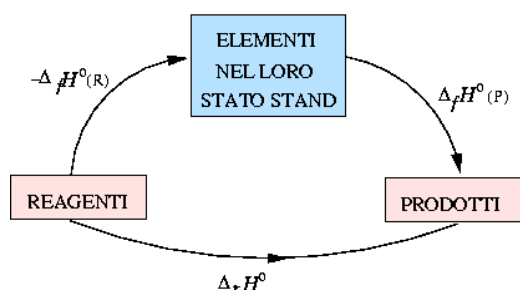
Entalpia di reazione ottenuta dalle entalpie di formazione

Le $\Delta_f H^0$ sono tabulate (di solito a 298K) e permettono di valutare il ΔH^0 di una qualsiasi reazione. Il meccanismo di calcolo sfrutta la legge di Hess. Supponiamo che la reazione sia schematizzata come

REAGENTI $\rightarrow$ PRODOTTI

Poiché gli elementi costituenti sono identici per qualità e quantità nei reagenti e prodotti (dato che la materia non si crea né si distrugge), possiamo pensare di partire da essi nel loro stato standard e formare prima i prodotti e poi i reagenti. Il $\Delta_r H^0$ della reazione sarà la differenza tra i due $\Delta_f H^0$, cioè

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(P) - \Delta_f H^0(R)$$



Questa situazione è schematizzata nella figura a fianco che mostra come il cammino da reagenti a prodotti può essere diretto o passare attraverso gli elementi nel loro stato standard. In pratica, ancora una volta, si sfrutta la proprietà dell'entalpia di essere una funzione di stato.

La formula specifica per ogni reazione è

$$\Delta H^0 = \sum_J \nu_J \Delta H_f^0(J)$$

dove è implicita la convenzione che i coefficienti stechiometrici ν_J dei reagenti vanno presi col segno negativo.

Come esempio vediamo la reazione



la cui entalpia di reazione standard ΔH^0 si calcola così

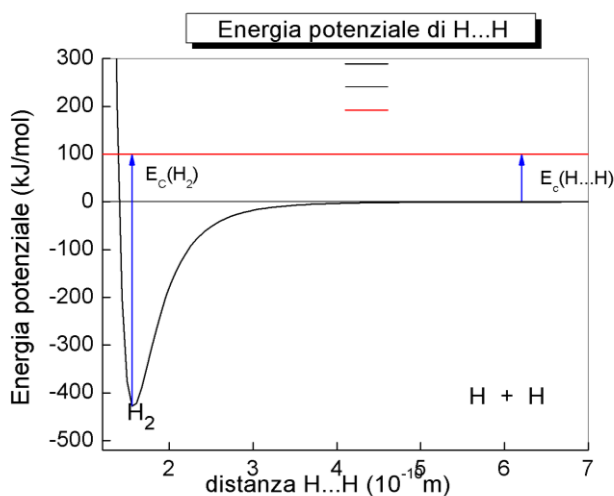
$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_f^0(\text{CaO}, s) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2, g) - \Delta H_f^0(\text{CaCO}_3, s) \\ &= -635 \text{ kJ/mol} - 392 \text{ kJ/mol} + 1207 \text{ kJ/mol} = +178 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

dove i numeri che compaiono sono stati prese da tabelle.

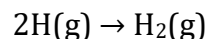
Interpretazione molecolare dei ΔH

Interpretazione molecolare del ΔH delle reazioni

I processi appena descritti provocano una variazione di entalpia del sistema cui corrisponde uno sviluppo o assorbimento di calore. Questa situazione differisce dai casi visti precedentemente in cui la variazione di una funzione di stato del sistema avveniva attraverso



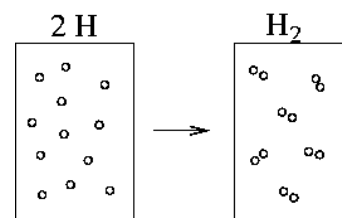
lo scambio di calore e lavoro con l'ambiente. Nella termochimica invece l'entalpia cambia perché avvengono delle trasformazioni interne al sistema, mentre l'ambiente ha il solo compito di ripristinare la temperatura e la pressione antecedenti alla trasformazione. L'interpretazione microscopica delle variazioni di entalpia nel passare da reagenti a prodotti si basa sull'energia potenziale tra gli atomi o molecole coinvolti nella reazione. Consideriamo come esempio la semplice reazione



L'energia potenziale tra due atomi di

idrogeno è mostrata nella figura accanto. A grande distanza l'interazione è nulla poiché l'energia coulombiana tra le particelle cariche (elettroni e protoni) decade rapidamente con la distanza. Man mano che gli atomi si avvicinano, l'energia potenziale decresce perché si forma gradualmente un legame chimico H-H che stabilizza le molecole H_2 rispetto agli atomi separati. Il minimo energetico si ha alla distanza di legame della molecola H_2 intorno a $1.4 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$).

La reazione può essere vista anche da un punto di vista geometrico, come illustrato nel disegno. Gli atomi di idrogeno reagenti sono uniformemente distribuiti nel recipiente, ma dopo la reazione accanto a ciascun atomo H si trova un altro atomo H a formare la molecola H_2 . Il numero di molecole sarà evidentemente uguale alla metà del numero iniziale di atomi H



e l'energia potenziale guadagnata sarà circa $430/N_a$ J per ogni molecola che si forma. L'energia interna molare perciò diminuirà di circa 430 J. L'entalpia contiene anche il termine PV che vale circa $RT=8.31 \cdot 298=2.5$ kJ/mol per cui il $\Delta(PV)$ di questa reazione vale $\Delta(PV)=\Delta nRT=-RT=-2.5$ kJ/mol che è una modesta correzione alla variazione di energia interna. Poiché la somma delle energie cinetica e potenziale è costante, nella formazione della molecola si avrà un incremento di energia cinetica globale, ovvero le molecole H_2 (prodotti) risulteranno più calde degli atomi H (reagenti). Questo porterà a un riscaldamento del sistema per cui il termostato dovrà assorbire del calore per tenere costante la temperatura. L'azione del termostato è quindi di rallentare le molecole H_2 e sottrarre così l'eccesso di energia cinetica dei prodotti rispetto ai reagenti. Se il sistema fosse isolato si osserverebbe un aumento di temperatura. Si ha a che fare quindi con una reazione esotermica che sviluppa calore a causa della minore energia potenziale dei prodotti rispetto ai reagenti, con conseguente incremento di energia cinetica nei prodotti.

Interpretazione molecolare del ΔH delle transizioni di fase

Una simile interpretazione spiega anche il ΔH delle transizioni di fase. Consideriamo stavolta la reazione di condensazione $H_2(g) \rightarrow H_2(l)$. La differenza tra reagenti e prodotti sta nella differente vicinanza delle molecole H_2 che sono vicine nel liquido e lontane nel gas, come schematizzato nella figura. La curva rappresentativa dell'energia potenziale è mostrata nella figura. Si nota che assomiglia alla curva precedente con l'importante differenza che stavolta non sono in gioco legami chimici, ma forze intermolecolari che risultano assai minori in quanto il minimo di energia potenziale si aggira su pochi kJ/mol. La reazione è comunque esotermica dato che l'energia potenziale dei prodotti $H_2(l)$ risulta diminuita rispetto ai reagenti. Infatti il $\Delta_{\text{cond}}H^0$ dell'idrogeno molecolare è circa -1 kJ/mol contro -430 kJ/mol della reazione $2H(g) \rightarrow H_2(g)$. Da ricordare che questa curva è la stessa utilizzata per spiegare le deviazioni dalla idealità del comportamento dei gas.

