

LA TERMODINAMICA

TEMPERATURA: scala arbitraria che dà una misura macroscopica dell'energia cinetica interna.

LEGGE DI MAXWELL-BOLTZMANN: la velocità delle particelle a temperatura costante ha un andamento a campana asimmetrica; la maggior parte delle molecole ha velocità compresa in un intervallo limitato, intorno ad un valore massimo che definisce la velocità più probabile.

ENERGIA INTERNA: è una funzione di stato che comprende vari termini: $U = E_n + E_e + E_v + E_r + E_t$

	nome	tipo	varia se...
1)	E_n nucleare	potenziale	varia la composizione del nucleo
2)	E_e elettronica	potenziale	variano i legami chimici (reazione chimica)
3)	E_v vibrazionale	cinetica	varia la temperatura
4)	E_r rotazionale intorno al proprio asse	cinetica	varia la temperatura
5)	E_t traslazionale	cinetica	varia la temperatura

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: l'energia di un sistema isolato è costante.

1) **SISTEMA ISOLATO:** $\Delta U = 0$, perciò $\Delta U = -\Delta (E_v + E_r + E_t)$

2) **SISTEMA A TEMPERATURA COSTANTE**

$\Delta U =$ energia scambiata con l'ambiente sotto forma di CALORE (energia termica disordinata) e LAVORO (energia ordinata)

$\Delta U = q - W_v$ ($q =$ calore assorbito dall'ambiente, $W_v =$ lavoro di volume compiuto dall'ambiente per espandersi)

CALORE DI REAZIONE: è la quantità di calore che accompagna una reazione; dipende dalle condizioni (P,T) e dalla natura di reagenti e prodotti.

CALORE LATENTE: è la quantità di calore coinvolta nelle trasformazioni di stato (energia che non aumenta l'energia cinetica perché deve rompere i legami).

A VOLUME COSTANTE: $W_v = 0$, perciò: $q = \Delta U$

A PRESSIONE COSTANTE: $W_v = P_{ex} \Delta V$, $\Delta U = q - P_{ex} \Delta V$, perciò: $q = \Delta U + P_{ex} \Delta V$

- se la reazione è tra specie in fasi gassose: $\Delta V = (R T / P_{tot}) \Delta v_g$; se $P_{tot} = P_{ex}$ si ha: $W_v = R T \Delta v_g$

- se la reazione è tra specie in fasi condensate, se P non è molto elevata ΔV è trascurabile.

CAPACITA' TERMICA: è una relazione tra la quantità di calore e la variazione della temperatura. $C = q / \Delta T$. Non è una funzione di stato. Riferita a una massa unitaria è detta CALORE SPECIFICO, rispetto a un mole è detta CALORE MOLARE.

(a V costante: $C_v = \Delta U / \Delta T$; a P costante: $C_p = \Delta H / \Delta T$; vale la relazione: $C_p = C_v + R$).

LE FUNZIONI DI STATO ENTALPIA, ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA

ENTALPIA (H): è una funzione di stato definita da: $H = U + P V$

ENTALPIA DI REAZIONE: è il calore scambiato durante una reazione chimica a pressione costante. $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$.

In una reazione è data da: $\Delta H = (\sum v_i \Delta H_i)_{prodotti} - (\sum v_i \Delta H_i)_{reagenti}$

REAZIONE ENDOTERMICA: reazione che avviene con assorbimento di calore dall'ambiente ($\Delta H > 0$)

REAZIONE ESOTERMICA: reazione che avviene con trasmissione di calore all'ambiente ($\Delta H < 0$)

ENTALPIA DI FORMAZIONE (ΔH_f): è l'entalpia di reazione nella formazione di un composto dalle sue specie elementari.

ENTALPIA DI SOLUBILIZZAZIONE (ΔH_s): è l'entalpia di reazione del processo $X_{(s)} \rightarrow X_{(sol)}$

- soluto e solvente in soluzione ideale, solvente in soluzione diluita: $\Delta H = 0$

- soluto in soluzione diluita: $\Delta H \neq 0$, non dipende dalla concentrazione.

- soluto e solvente in soluzione concentrata: $\Delta H \neq 0$, dipende dalla concentrazione.

In questi casi è sempre $\Delta H < 0$ se un gas è sciolto in un liquido, spesso $\Delta H > 0$ se un solido è sciolto in un liquido.

ENTALPIA DI MISCOLAMENTO: $\Delta H = 0$ per gas ideali e soluti in soluzioni diluite; $\Delta H \neq 0$ per gas reali e soluti in soluzioni concentrate.

ENTROPIA (S): è una funzione di stato, che misura il grado di disordine di un sistema, di cui si possono calcolare i valori assoluti.

In una reazione la variazione di entropia è data da: $\Delta S = (\sum v_i S_i)_{prodotti} - (\sum v_i S_i)_{reagenti}$

EQUAZIONE DI BOLTZMANN-PLANCK: dà una definizione statistica dell'entropia. $S = k \ln \wp$ (con k = costante di Boltzmann, $\wp =$ probabilità termodinamica di un sistema = numero di microstati possibili)

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: l'entropia di un sistema isolato aumenta irreversibilmente.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: l'entropia di una specie chimica allo stato cristallino a 0 K è $S = 0$

ENERGIA LIBERA di Gibbs (G): è una funzione di stato che misura la spontaneità di una reazione, tenendo conto della variazione di energia e della variazione del disordine: $G = H - T S$

VARIAZIONE DELL'ENERGIA LIBERA CON LA PRESSIONE

SOSTANZA GASSOSA: $G_T(p_1) = G_T(p_2) + R T \ln (p_1 / p_2)$; se $p_2 = 1$ atm si ha: $G_T = G_T^\circ + R T \ln (p/1)$

IN SOLUZIONE: $G_T(c_1) = G_T(c_2) + R T \ln (c_1 / c_2)$

IN SOLUZIONE IDEALE (e per il solvente diluito): $G_T(x) = G_T(x=1) + R T \ln (x/1)$; dato che P ha poca influenza su H ed S in fasi condensate, si ha: $G_T(x) = G_T^\circ + R T \ln (x/1)$

IN FASE CONDENSATA: $G_T = G_T^\circ(c_2) + V_m (P - P_0)$

SOLUTO IN SOLUZIONE NON IDEALE DILUITA: $G_T(M) = G_T^* + R T \ln (M/1)$ (con $G_T^* = G_T^\circ + \Delta G_s$)

SOLUTO IN SOLUZIONE IDEALE NON DILUITA: $G_T(M) = G_T^* + R T \ln a$ (con $A =$ attività)

ATTIVITA' (a), parametro empirico, numericamente uguale alla concentrazione efficace della sostanza.

ENERGIA LIBERA DI REAZIONE: è la variazione di energia libera durante una reazione a pressione costante.

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; In una reazione è data da: $\Delta G = (\sum \nu_i \Delta G_i)_{\text{prodotti}} - (\sum \nu_i \Delta G_i)_{\text{reagenti}}$

VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA: approssimativamente $\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{T^\circ} - T \Delta S^\circ_{T^\circ}$

ENERGIA LIBERA DI FORMAZIONE (ΔG_f°): è l'energia libera di reazione nella formazione di un composto dalle sue specie elementari.

SPONTANEITA' DI UNA REAZIONE: la reazione è spontanea se $\Delta G < 0$, è all'equilibrio se $\Delta G = 0$.

Esempio di reazione	Funzioni di stato		Tipo di reazione
$C_5H_{12}(l) + 8O_2(g) \rightarrow 5CO_2(g) + 6H_2O(g)$	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ esotermica (sempre spontanea)
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ se $\Delta H > T\Delta S$ esotermica (spontanea a basse T)
$2CO_2 \rightarrow 2CO_2(g) + O_2(g)$	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ se $\Delta H < T\Delta S$ endotermica (spontanea ad alte T)
$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2$	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ endotermica (non avviene mai)

LAVORO: Una reazione chimica controllata può produrre lavoro diverso da quello di volume.

Non tutto il calore q può essere liberato come lavoro; a P costante solo $\Delta H - T \Delta S$, cioè ΔG , può essere teoricamente liberato come lavoro W.

LEGGE DI HESS: l'entalpia di una reazione, la variazione di entropia e l'energia libera di reazione non dipendono dal cammino percorso.

STATO STANDARD ($^\circ$): è caratterizzato da $P = 1$ atm.

Le entalpie standard di formazione ($\Delta H_{f,298}^\circ$), le entropie standard assolute (S_{298}°) e le energie libere standard di formazione ($\Delta H_{f,298}^\circ$) si danno di solito per $T = 25^\circ C = 298.15 K$ e per una mole di sostanza.

PASSAGGI DI STATO

sublimazione, fusione e vaporizzazione: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$

brinamento, congelamento e condensazione: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

Variazioni di entalpia, entropia ed energia libera col variare di massa, temperatura e pressione:

Parametro	ENTALPIA	ENTROPIA	ENERGIA LIBERA
Massa	$H = n H_{\text{molare}}$	$S = n S_{\text{molare}}$	$G = n G_{\text{molare}}$
Temperatura	$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T^\circ} + \Delta C_p (T - T^\circ)$	$\Delta S = - C_p \ln (T/T^\circ)$	$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{T^\circ} - T \Delta S^\circ_{T^\circ}$
Pressione (gas)	$\Delta H = 0$	$\Delta S = - R \ln (P/P^\circ)$	$G_T = G^\circ_T + R T \ln (P/P^\circ)$
Pressione (fase condensata)	$\Delta H > 0$ (trascurabile)	ΔS trascurabile	$G_T = G^\circ_T + V_{\text{molare}} (P - P^\circ)$

REAZIONI E LAVORO

Data una reazione chimica che avviene a pressione e temperatura costanti, valgono le relazioni: $\Delta U = q - W$, $\Delta H = q$; l'ambiente che circonda il sistema subirà le seguenti variazioni: $\Delta U_a = -\Delta U$; $\Delta S_a = -q/T$

Valgono per l'insieme (sistema + ambiente): $\Delta U_a + \Delta U = 0$ (per il 1° principio della termodinamica); $\Delta S_a + \Delta S > 0$ (per il 2° principio della termodinamica), per cui: $\Delta S - q/T = \Delta S - \Delta H/T > 0$, che vuol dire: $\Delta H - T \Delta S = \Delta G < 0$ (condizione necessaria affinché avvenga la reazione).

Se il sistema reagente e l'ambiente si scambiano anche un lavoro W_e oltre al lavoro di volume, si ha: $\Delta U = q - (W_v + W_e)$, $\Delta H = q - W_e$, perciò si ottiene la relazione: $\Delta S - (\Delta H + W_e)/T > 0$ cioè $-W_e - \Delta H + T \Delta S = -W_e - \Delta G > 0$.

La relazione $W_e < -\Delta G$ significa che:

- 1) se $\Delta G < 0$, W_e può essere positivo o negativo con $|W_e| < \Delta G$, cioè la reazione può fornire lavoro utile, può scambiare solo calore e lavoro di volume, oppure può avvenire se si compie del lavoro utile sul sistema (reazione spontanea).
- 2) se $\Delta G > 0$, W_e deve necessariamente essere negativo e $|W_e| > \Delta G$, cioè occorre compiere del lavoro utile sul sistema perché la reazione avvenga (reazione non spontanea).