

Proprietà del sistema (Le quantità fisiche e chimico-fisiche usate per definire un sistema)

Intensive: non dipendono dalla quantità di materia ed estensione

Extensive; dipendono dalla quantità di materia ed estensione

I sistemi possono essere **omogenei** (unica fase) o **eterogenei** (più fasi o proprietà differenti)

Principio zero: sistemi a contatto raggiungono l'equilibrio termico (stessa temperatura)

Capacità termica e capacità termica molare a pressione costante ($n = n.mol$):

$C_T = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT}$	$C_{p,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T \cdot n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dq}{dT} \right) = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$
$q = \int_{T_1}^{T_2} C_T dT$	$q = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$
Se C_T (e quindi anche $C_{p,m}$) varia poco con la temperatura, spesso lo riteniamo costante per cui	
$q = C_T \Delta T$	$q = n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$

Primo principio: L'energia totale dell'universo rimane costante sebbene possa essere trasformata da una forma in altre forme.

Per un sistema la variazione di energia interna è il contributo di q e w , utilizzando il sistema egoistico pertanto sarà

$$\Delta U = q + w \quad (\text{in termini infinitesimali } dU = \delta q + \delta w)$$

Si definisce **Entalpia:** $H = U + PV$

detta anche contenuto termico del sistema, è una **funzione dello stato del sistema**

La variazione di entalpia, a pressione costante, equivale al calore scambiato dal sistema

$$\text{Per } p = \text{cost.} \quad (\Delta H)_P = (q)_P$$

$$\text{Per } V = \text{cost.} \quad (\Delta U)_V = (q)_V$$

$$\text{Conversione:} \quad (\Delta H)_P = (\Delta U)_V + RT \Delta n \quad \Delta n \text{ solo per le specie gassose}$$

Per un processo chimico (reazione chimica):

$$(\Delta H_{\text{reaz.}})_P = \sum H_{\text{prodotti}} - \sum H_{\text{reagenti}}$$

se $(\Delta H_{\text{reaz.}})_P < 0$ (reazione **esotermica**, il sistema perde calore verso ambiente)

se $(\Delta H_{\text{reaz.}})_P > 0$ (reazione **endotermica**, il sistema acquista calore dall'ambiente)

Le entalpie standard di formazione degli elementi sono poste a zero, quelle dei composti $H_f^o = \Delta H_f^o$ determinate o calcolate e tabulate; quelle dei singoli ioni in soluzione dipendono dalle entalpie di soluzione e fanno riferimento allo zero convenzionale $\Delta H_f^o(H^+, aq.) = 0$.

Secondo principio: è il principio dell'incremento dell'entropia (l'entropia è una misura della "casualità" del sistema indicata anche con il termine "disordine").

$$\text{Secondo Clausius} \quad dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{Secondo Boltzmann:} \quad S = k \ln(\omega)$$

$k =$ costante di Boltzmann ($k=R/N_{\text{Avogadro}}$)

$\omega =$ "probabilità di stato" = funzione del numero di microstati possibili, dipende dalle dimensioni del sistema, dal numero di particelle e dal numero di disposizioni possibili

Se si verifica (avviene) un processo, l'entropia totale dell'universo (sistema più ambiente) aumenta:

$$\Delta S_{Totale} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Ambiente} > 0$$

Nonostante è possibile conoscere il valore assoluto dell'entropia delle specie chimiche in condizioni standard S° (**3° principio**), essa risulta di difficile utilizzo per definire la "spontaneità" di un processo invertibile ovvero la **direzione verso cui tende a procedere spontaneamente (NOTA*)** perché bisogna considerare anche la variazione di entropia dell'ambiente. Risulta comoda la funzione di stato ausiliaria **energia libera di Gibbs** o entalpia libera.

L'energia libera di Gibbs, definita come $G = H - TS$ è quella parte di energia del sistema che può essere convertita in lavoro.

Le energie libere standard di formazione degli **elementi** sono poste a zero, quelle dei composti $G_f^\circ = \Delta G_f^\circ$ determinate o calcolate e tabulate; quelle dei singoli ioni in soluzione dipendono dalle energie libere di soluzione e fanno riferimento allo zero convenzionale $\Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}) = 0$.

A **temperatura** e **pressione** costante la variazione di energia libera permette di prevedere la direzione di un processo:

$$(\Delta G)_{P,T} = \Delta H - T\Delta S$$

Per una reazione chimica: $\Delta G_{reaz.} = \sum G_{prodotti} - \sum G_{reagenti}$

A **T** e **P** costanti e nelle specifiche condizioni di concentrazioni del calcolo precedente, se

$\Delta G_{reaz.} > 0$ la reazione procederà verso i reagenti	$\Delta G_{reaz.} = 0$ la reazione si trova in condizioni di equilibrio	$\Delta G_{reaz.} < 0$ la reazione procederà verso i prodotti
--	--	--

A **T** e **P** standard e se tutti i reagenti e tutti i prodotti hanno attività unitaria il $\Delta G_{reaz.}$ viene indicato come $\Delta G_{reaz.}^\circ$; partendo rigorosamente da queste condizioni standard, se:

$\Delta G_{reaz.}^\circ > 0$ la reazione procederà verso i reagenti

$\Delta G_{reaz.}^\circ < 0$ la reazione procederà verso i prodotti

$\Delta G_{reaz.}^\circ = 0$ la reazione, "per caso", si trova già condizioni di equilibrio.

In generale, per una reazione chimica in certe condizioni (non standard)

$$\Delta G_{reaz.} = \Delta G_{reaz.}^\circ + RT \ln Q \quad \text{con } Q = \text{quoziente attuale di reazione}$$

Nel tempo (non definito dalla termodinamica, la reazione procede fino all'equilibrio e, in tali condizioni, la precedente diventa:

$$0 = \Delta G_{reaz.}^\circ + RT \ln K_{eq} \quad \text{pertanto:}$$

$$\Delta G_{reaz.}^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

da cui

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{reaz.}^\circ}{RT}\right)} \quad \begin{array}{ll} \text{Se } \Delta G_{reaz.}^\circ = 0 & \text{sarà } K_{eq} = 1 \\ \text{Se } \Delta G_{reaz.}^\circ > 0 & \text{sarà } K_{eq} < 1 \\ \text{Se } \Delta G_{reaz.}^\circ < 0 & \text{sarà } K_{eq} > 1 \end{array}$$

* Nel caso di una reazione che sia un processo invertibile, dire che procede spontaneamente significa solo che non è in condizioni di equilibrio; bisogna solo stabilire se procede verso i prodotti o verso i reagenti. Qualunque sia la direzione, vuol dire che in quella direzione si avrà un incremento di entropia dell'universo.

Energia libera molare e potenziale chimico

Per una sostanza pura l'energia libera molare (G_m) è l'energia libera di una mole di sostanza. Il suo **potenziale chimico** della specie i equivale a $G_{i,m}$:

$$G_{i,m} = \mu_i = \frac{\delta G_i}{\delta n_i}$$

ed in condizioni standard si parla di potenziale chimico standard. Nel caso di miscele bisogna ricorrere al derivate parziali mantenendo costanti le moli delle altre sostanze facenti parte della miscela, T e p. In condizioni non standard il potenziale chimico di ogni specie "i" differisce da quello standard

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

ATTIVITA': è una grandezza adimensionale perché discende da un rapporto di quantità:

Per un **gas** l'attività è un termine di **pressione** (P/P°)

Per un **soluto** l'attività è un termine di **concentrazione** (m/m°)

Per **solidi** e **liquidi** puri l'attività vale **1**

Per soluzioni di elettroliti, Peter Debye ed Erich Huckel hanno dimostrato che il valore numerico dell'attività vale:

$$a = \gamma \cdot conc.$$

con gamma (coefficiente di attività) dipendente dalla **forza ionica** Γ (grandezza che contribuisce a valutare le alterazioni causate da tutti i campi elettrici prodotti dagli ioni in soluzione).

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Per soluzioni diluite

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{\Gamma}$$

in acqua $A = 0.51$, z = carica degli ioni