

**Proprietà del sistema** (Le quantità fisiche usate per definire un sistema)

**Intensive:** non dipendono dalla quantità di materia e dall'estensione

**Extensive;** dipendono dalla quantità di materia e dall'estensione

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

**Capacità termica** ( $C_{Termica}$ ) e **capacità termica molare** a pressione costante ( $C_{p,m}$ ) ( $n = n.mol$ ):

$$C_{Termica} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT} \qquad C_{p,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T \cdot n} = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{dq}{dT} \right) = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_P$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C_T dT \qquad q = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

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

Per un sistema chiuso la variazione di energia interna è il contributo di **q** e **w**.

$$\Delta U = q + w$$

$H = U + PV$  Entalpia (contenuto termico del sistema). La sua variazione, a  $P = \text{cost.}$ ,

$(\Delta H)_P = (q)_P$  equivale al calore scambiato dal sistema.

Per un processo chimico (reazione chimica):

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

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

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

(Le entalpie standard di formazione delle sostanze  $H_f^0$  sono tabulate)

**Secondo principio:** è il principio dell'entropia (misura della "casualità" del sistema indicata anche impropriamente con il termine "disordine"). In termini quantitativi:

Secondo Clausius

$$dS = \frac{q_{rev}}{T}$$

Secondo Boltzmann:

$$S = k \ln(\omega)$$

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

$\omega$  = "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 un processo (un evento), l'entropia totale dell'universo aumenta, ovvero:

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

L'entropia, nonostante sia possibile conoscere il valore assoluto dell'entropia delle specie chimiche (**3° principio**), è di difficile utilizzo per verificare la spontaneità (direzione) di un processo perché bisogna considerare anche l'ambiente. Per questo scopo risulta comoda la funzione di stato  $G$  (**energia libera di Gibbs** o entalpia libera).

L'energia libera di Gibbs ( $G$ ) è quella parte di energia del sistema che può essere convertita in lavoro, definita come segue:

$$G = H - TS$$

A **temperatura** e **pressione** costante essa permette di prevedere la direzione di un processo a partire dalle condizioni in cui si trova.

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

Per una reazione chimica:

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}}$$

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

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

(Le entalpie standard di formazione delle sostanze  $G_f^o$  sono tabulate)

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

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

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

$$\Delta G_{\text{reaz.}}^o = 0 \quad \text{la reazione, "casualmente", si trova in condizioni di equilibrio.}$$

In generale, per una reazione chimica in certe condizioni diverse dallo standard:

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

Nel tempo la reazione procede fino all'equilibrio e, in tali condizioni, la precedente diventa:

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

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

da cui

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

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

Per un **gas** l'attività è un termine di **pressione** ( $P/P^\circ$ )

Per un **soluto** l'attività è un termine di **concentrazione** ( $m/m^\circ$ )

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:

$$a = \gamma \cdot \text{conc.}$$

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