

Termodinamica : calore, primo, secondo terzo principio, entropia, entalpia, energia libera,

calore latente :

quantità di calore che occorre somministrare per via isoterma e reversibile ad una certa sostanza chimica per ottenerne il passaggio da una fase all'altra. (il calore latente di trasformazione allotropica $\alpha \rightarrow \beta$, di fusione, di evaporazione, di sublimazione sarà sempre positivo) e si misura in cal/g

Il calore specifico nasce come misura determinata di quantità calore rispetto a percorsi a P ed a V costanti e può rappresentarsi così:

$$C_p = (dH/dT)_p \text{ e anche } C_v = (dE/dT)_v$$

La misura del calore specifico rappresenta una delle conferme sperimentali del principio di conservazione dell'energia.: infatti il calore specifico a press. costante C_p è maggiore del calore specifico a volume costante C_v perché una parte del calore a volume costante è stata impiegata per compiere lavoro di espansione del gas

Reazioni chimiche possono dar luogo a sviluppo (reazioni esotermiche) o a assorbimento di energia (endotermiche).

Dunque $C_p(T_2-T_1) = C_v(T_2-T_1) + P(V_2-V_1)$ che è anche

$$C_p(T_2-T_1) = C_v(T_2-T_1) + R(T_2-T_1) \text{ dunque}$$

Calori specifici

cal/g riferite ad un gas a pressione o volume costante

$$\rightarrow C_p = C_v + R$$

Calori specifici molecolari

$$\rightarrow C_p \cdot PM = C_v \cdot PM + R$$

E la costante R sarà 1,986 cal/mole. °C (= 0,0821 litri.atm/mole°C)

Caloria

1 caloria (calore necessario per portare la t° di 1 g di H₂O da 14,5 a 15,5° = 4,1855 Joule (unità di lavoro kg · m²s⁻²= Newton · m)

Rapporto $C_p/C_v=K$

Diminuisce con l'aumentare del numero di atomi della molecola (gas nobili $K=1,66$; gas biatomici $K= 1,4$; NH₃ $K= 1,37$; CH₄ $K= 1,27$) infatti nel caso di molecole monoatomiche tutto il calore andrà speso per aumentare l'energia cinetica delle molecole.

Calcolo di K per molecole monoatomiche.

essendo l'energia cinetica E_c

$$E_c = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} PV$$

il calore specifico C_v sarà

$$C_v = \frac{E_c}{T} = \frac{1}{2T} N m u^2 = \frac{3}{2} RT =$$

essendo

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

$$K = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2} R}{\frac{3}{2} R} = \frac{5}{3} = 1,66$$

primo principio della termodinamica

Primo principio

o Principio di conservazione dell'energia di Mayer: “ *in un sistema isolato che non possa ne dare ne ricevere alcunché da nessun ambiente, possono avvenire variazioni delle diverse forme di energia (meccanica, termica, luminosa, elettrica...) ma la somma delle varie forme di energia resta sempre costante* ”. Si è dunque enunciata l'equivalenza delle varie forme di energia calore Q, lavoro meccanico L massimo, altre specie di energia U che può essere rappresentata da :

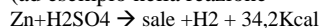
$$\Delta E = Q + L (+U) = \text{cost.}$$

(per convenzione detta sistema *antiegoistico* + = energia guadagnata dal sistema e Lavoro positivo è lavoro compiuto sul sistema; L negativo è lavoro compiuto dal sistema)

e considerando $L = - P \Delta V$ il lavoro di espansione del sistema gas per espandersi ($L < 0$)

$$\Delta E = Q + L = Q - P \Delta V$$

(ad esempio nella reazione



L'idrogeno produce lavoro di espansione contro la pressione atmosferica PAV e sapendo che 1 mole di H₂ occupa 22,4 l e sapendo che 1 l/Atm corrisponde a 24 cal

$$Q = - 34200 \text{ cal}$$

$$L = 22,4 \cdot 24 = -540 \text{ cal}$$

$$\Delta E = Q + L = -34,2 - 0,54 = -34,7 \text{Kcal}$$

al primo principio della termodinamica fa riscontro la legge di lavoisier

sulla costanza delle masse e la legge di lavoisier laplace

in cui” *la quantità di calore che accompagna l'evolversi di una data reazione chimica in un certo senso è uguale alla quantità di calore della reazione in senso opposto* “

(ciò a livello macroscopico infatti la relazione di Einstein

stabilisce un rapporto di trasformazione tra massa e energia $\Delta E = c^2 \Delta m$)

applicazioni del 1° principio

alle trasformazioni di pressione, temperatura, volume in un gas

1) a volume costante

(isocora) non si produce lavoro

e l'espressione $\Delta E = Q + L$ diventa $\Delta E = Q = C_v(t_2 - T_1)$.(la variazione di energia interna ad un gas è sempre uguale al calore specifico per il salto di temperatura

2) a pressione costante

(isobara) si produce lavoro dovuto alla variazione di volume

e l'espressione $\Delta E = Q + L$ diventa $C_v(t_2 - T_1) = C_p(t_2 - T_1) - P\Delta V$

3) a temperatura costante

(isoterma) poiché $t = \text{cost}$. l'energia interna non muta e il calore somministrato al gas si trasforma in lavoro

$\Delta E = Q + L = Q - P\Delta V = 0$ dunque

$$Q = P\Delta V$$

$$Q = -L = \int_{V_1}^{V_2} dQ = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

dunque

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4) senza scambio di calore

(adiabatica)

si suppone che il gas evolva perfettamente isolato con $Q=0$ (ad esempio in una trasformazione istantanea)

dunque :

$$\Delta E = Q + L = Q - P\Delta V$$

per $Q = 0$

$$dE = -PdV = C_v dt = -\frac{RT}{V} dV$$

e dividendo per T

$$C_v \frac{dt}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

e integrando

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ma essendo $R = C_p - C_v$ e

$K = C_p/C_v$ posso scrivere:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (k - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

dunque:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1}$$

che può anche scriversi:

$$T_2 V_2^{k-1} = T_1 V_1^{k-1}$$

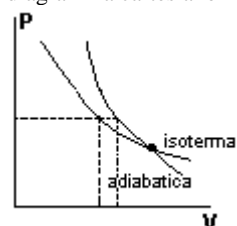
che è anche

$$P_2 V_2^k = P_1 V_1^k = \text{cost.}$$

la relazione $Pv^k = \text{cost}$ rappresenta la

equazione di Poisson

che permette di affermare che per trasformazione adiabatica è costante Pv^k , mentre nella trasformazione isoterma è costante PV e quindi la curva sul diagramma cartesiano PV sarà diversa



comprimendo il gas dal punto di incontro delle curve, alla stessa P, questo avrà un volume più alto nella compressione adiabatica che nella isoterma perché nella adiabatica il gas si riscalda; allo stesso modo espandendo il gas dallo stesso punto il volume del gas in espansione adiabatica sarà più piccolo per lo stesso motivo.

legge di Hess

tonalità termica :

misura del calore svolto o assorbito in una reazione chimica che può essere esotermica o endotermica

Reazione	Tonalità	Energia ΔE
eso termica	+	-
endo termica	-	+

Principio di Hess :

“ la tonalità termica totale di una serie di reazioni è uguale alla tonalità totale di qualunque altra serie di reazioni compresa tra le stesse sostanze iniziali e finali” (dunque indipendente dagli stadi intermedi)

il principio può essere considerato la conseguenza logica del primo principio della termodinamica o della conservazione dell'energia; e si comprende che tonalità termica di formazione è uguale con segno cambiato alla tonalità termica di decomposizione di una sostanza.

La tonalità termica si misura col calorimetro. Un esempio importante è la misura del calore di formazione di un prodotto organico in base al calore di combustione : poiché è difficile calcolare il calore di formazione da elemento a composto, si calcola il calore di combustione tra composto, elementi e prodotti della combustione, calcolandone la differenza.



ad esempio elementi = 2C e H₂

composto=C₂H₂

prodotti combust =2CO₂+H₂O

legge della termoneutralità di Hess

“mescolando soluzioni saline diluite non si osserva generalmente né svolgimento né assorbimento di calore (cioè se non avviene alcuna reazione chimica) “ se invece si neutralizzano acidi e basi forti si ha sviluppo di calore costante (cioè dovuto alla reazione praticamente unica nelle neutralizzazioni: H⁺ +OH⁻→ H₂O

entalpia ΔH

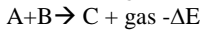
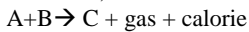
: grandezza che misura gli scambi di calore a pressione costante in una reazione

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = -\Delta E + RT\Delta n$$

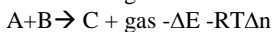
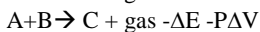
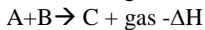
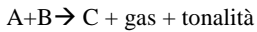
A volume costante la tonalità termica di una reazione è la variazione di energia interna- ΔE

A pressione costante sarà - ΔH , infatti si dovrà tener conto che parte dell'energia serve a produrre lavoro di espansione del gas.

a V=cost, reaz esotermica



a P=cost



dove $\Delta V = (V_{\text{fin}} - V_{\text{iniz}})$ e

$$\Delta n = n_{\text{fin}} - n_{\text{iniz}}$$

variazione della entalpia ΔH con la t°

sia una reazione con variazione di entalpia ΔH_0 a 0°C e i prodotti finali siano portati a temperatura t°C ; ovvero si porti il sistema da 0°C a t°C e poi si faccia avvenire la reazione con variazione di entalpia ΔH_t

per il principio di Hess sarà : $\Delta H_0 + C_i \cdot t = \Delta H_t + C_f \cdot t$ e quindi

$$\Delta H_0 - \Delta H_t = (C_f - C_i) \cdot t \text{ e per variazioni infinitesime sarà :}$$

(Kirkoff)

$$d\Delta H/dt = C_f - C_i$$

esempio la reazione $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 68000 \text{ cal}$ ($\Delta H_0 = -68000$)

$$(C_f - C_i) = (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}} - C_{1/2\text{O}_2}) = 8,6 - 6,9 - 7/2 = -1,58 = (\Delta H_0 - \Delta H_t) / t$$

$$\text{a } 200^\circ \text{ sarà : } -1,58 = (\Delta H_0 - \Delta H_{200}) / 200 \text{ dunque } \Delta H_{200} = -68000 - 1,58 \cdot 200 = -68316 \text{ cal}$$

Secondo principio della termodinamica

Mentre il primo principio della termodinamica stabilisce equivalenza tra lavoro e calore, il secondo principio spiega la spontaneità di una reazione, l'evoluzione di un sistema termodinamicamente meno stabile a uno più stabile sino all'equilibrio.

Base del secondo principio è la constatazione empirica che “ *processi spontanei non sono termodinamicamente reversibili*” e che tutti i processi naturali che evolvono spontaneamente sono accompagnati da un aumento di disordine.

Un sistema si dice reversibile quando tutti gli stadi intermedi che caratterizzano la storia del sistema nel passare da A a B differiscono per quantità infinitesime dallo stato di equilibrio; una trasformazione reversibile prevede una alterazione delle condizioni esterne in modo così lento che il sistema possa nuovamente porsi in equilibrio. Tutti i processi che avvengono per variazioni finite si dicono irreversibili.

Il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile si dice massimo e misura la energia del sistema e la sua reversibilità.

Nella forma datagli da Lord Kelvin il II principio postula che “ *la variazione il cui unico risultato finale sia quello di trasformare in lavoro del calore, sottratto da una sorgente che è dappertutto alla stessa temperatura, è impossibile*”

Considerando il caso di trasformazione meccanica in energia termica: mentre il lavoro meccanico può essere convertito in energia termica, quest'ultima solo in parte può essere trasformata in lavoro : si configura una qualità di ordine delle varie forme di energia e nel caso specifico maggiore sarà la qualità d'ordine del lavoro rispetto al calore. Tutto ciò è riferito a grandi numeri e in chiave statistica (la impossibilità di convertire completamente calore in lavoro potrebbe rivelarsi falsa per una singola o pochissime molecole). Nella definizione di Clausius si dice che “ *nella trasformazione di calore in lavoro non tutto il calore*

disponibile, qualunque sia la macchina usata, può essere trasformato in lavoro" e l'assurdo di Clausius sostiene che "è impossibile che spontaneamente e senza compensi, il calore passi da un corpo più freddo ad un corpo più caldo"

ciclo di Carnot

a Carnot è dovuta la dimostrazione del II principio.



da A a B

$$Q_2 = L_2 = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT_2}{V} dV = -RT_2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V}$$

$$\text{dunque } -Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2} = L_2$$

da B a C

$$\text{Lavoro} = -C_v(T_2 - T_1)$$

da C a D

$$-Q_1 = L_1 = \int_{v_3}^{v_4} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \int_{v_3}^{v_4} \frac{dV}{V}$$

$$\text{dunque } L_1 = RT_1 \ln \frac{v_3}{v_4} = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = -RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

essendo il volum finale dell'isoterma v_4 tale che $v_3/v_4 = v_2/v_1$

il lavoro esterno massimo prodotto dalla macchina termica (ammettendo che si compensino i lavori lungo le due adiabatiche)

il **LAVORO ESTERNO**

$$\text{sarà } L = L_1 + L_2 =$$

$$= RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2} - RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = R(T_2 - T_1) \ln \frac{v_1}{v_2}$$

il **calore** sottratto dal generatore sarà:

il **CALORE**

che si è trasformato

totalmente in lavoro sarà

$$-Q_2 = -L_2 = RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

il rapporto lavoro calore sarà:

$$\frac{-L}{Q_2} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$$

e indicherà il rendimento della macchina termica essendo un valore compreso tra 0 e 1 (sarà tanto più alto quanto più elevato è $(T_2 - T_1)$).

Facendo il rapporto Q_2/Q_1 ricavo

$$Q_2/Q_1 = T_2/T_1 \text{ e da questo anche } Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$$

(cioè un corpo non varia la sua entropia se dopo una serie di passaggi come nel ciclo di Carnot ritorna alle condizioni iniziali)

Entropia

Entropia S è il rapporto tra quantità di calore ceduta o sottratta e la temperatura assoluta alla quale questa quantità viene ceduta o sottratta.

$$S = Q/T \text{ (si è già visto nel ciclo di Carnot } Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0)$$

Ovvero $\Delta S = Q/T$ (dove T, temperatura rappresenta il fattore intensità e Q, energia termica il fattore quantità).

Il fenomeno naturale dello scambio di calore avviene da un corpo a temperatura maggiore a una minore, dunque a parità di Q diminuendo T aumenta S (perciò Clausius concluse che l'entropia dell'Universo è in costante aumento)

L'entropia dunque indica l'evoluzione della natura e può definirsi

funzione matematica probabilistica .

Si facciano una serie di premesse: 1) la probabilità di realizzare uno stato più stabile è più grande di quella per realizzare uno stato meno stabile; 2) l'entropia aumenta durante una trasformazione spontanea reversibile; 3) la probabilità del verificarsi di un evento è uguale al prodotto delle probabilità dei singoli eventi $P = P_1 + P_2$; 4) l'entropia è grandezza additiva cioè l'entropia totale di più sistemi è la somma delle singole entropie $S = S_1 + S_2$

Da queste premesse possiamo scrivere che la variazione di entropia ΔS è proporzionale alla probabilità a meno di una costante K e cioè

$$\Delta S = K \ln P = K \ln P_1 P_2 = K \ln P_1 + K \ln P_2 = S_1 + S_2$$

Il valore della costante $K = 1,37 \cdot 10^{-16}$ erg/molecola.°C è uguale al rapporto tra costante R ($8,3 \cdot 10^7$ erg) dei gas e N ($606 \cdot 10^{21}$) numero di Avogadro

Esempio si voglia calcolare la probabilità che un corpo a $100,1^\circ$ ceda 0,001 calorie ad un corpo a 100° . $\Delta S = \Delta S_1 - \Delta S_2 = Q/T_1 - Q/T_2 = 0,001/100 - 0,001/100,1 = 10^{-8} \text{ cal/}^\circ$

$2,3 \cdot \log P = \ln P = \Delta S/K = 10^{-8}/3,3 \cdot 10^{-24} = \text{circa } 10^{17}$ dunque altissima probabilità del verificarsi dell'evento.

entropia nei gas

$$\begin{aligned} dQ &= C_v dt + PdV = C_v dt + \frac{RT}{V} dV \\ \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dt + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} \frac{dV}{T} \\ &= C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \Delta S &= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

nei gas dove possono avvenire variazioni di temperatura accompagnate da variazioni di volume e pressione si può scrivere:

dunque la variazione di entropia ΔS tra due stati è perfettamente individuata da temperature e volumi di stato iniziale e finale mentre l'entropia S di un gas ideale in un certo stato è conosciuta a meno di una costante: infatti l'integrazione della

$$dS = dQ/T = C_v dT/T + R dV/V \text{ porta approssimativamente a } S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \text{ ovvero a } S = C_p \ln T - R \ln P + S'_0 \text{ (tale che } S'_0 = S_0 + R \ln R)$$

per il primo principio:

$$dQ = dE + PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + PdV}{T}$$

a $V = \text{cost}$

$$dV = 0 \quad dE = C_v dT$$

dunque

$$1) \quad T = \left(\frac{dE}{dS} \right)_V$$

$$2) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} = \frac{C_v dt}{T}$$

e detta S_0 l'entropia a 0°K

$$S - S_0 = \int_0^T C_v \frac{dt}{T}$$

dipendenza a $V = \text{cost}$ della entropia dalla temp.

dipendenza a $P = \text{cost}$ della entropia dalla temp.

per il primo principio:

$$dH = dE + PdV$$

$$dS = \frac{dH}{T}$$

$$\text{a } P = \text{cost} \quad dH = C_p dT$$

dunque

$$1) \quad T = \left(\frac{dH}{dS} \right)_P$$

$$2) \quad dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

e detta S_0 l'entropia a 0°K

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

concetti filosofici:

se ogni cosa tende verso la massima probabilità, deve tendere verso la minima differenziazione; il disordine procede spontaneamente verso il massimo e nel concetto di ordine è insito elemento di intelligenza (Platone): i fenomeni biologici e vitali, opponendosi al concetto di evoluzione dell'entropia, secondo il matematico italiano Fantappiè sono da considerarsi "sintropici"

esempi

1) calcolare l'entropia di fusione di ghiaccio a 273° (calore latente = 79 cal/g)

$$\Delta S = Q/T = 79 \cdot PM_{H_2O} / 273 \Delta S$$

2) calcolare ΔS nell'espansione di un gas da 10 litri a 100

$$\Delta S = Q/T = RT \ln(V_2/V_1) = 1,98,2,3 \log 100/10 = 4,5 \text{ cal}^\circ$$

3) calcolare ΔS nell'espansione di un gas da 20 litri a 80 (con $C_v = 3 \text{ cal/mole}$) e temperatura iniziale di 200°C e finale di 400°C

$$\Delta S = C_v 2,3 \log(T_f/T_i) + 1,98,2,3 \log(V_2/V_1) = C_v 2,3 \log(400/200) + 1,98,2,3 \log(80/20) =$$

equazione di Helmholtz Gibbs

è fusione del primo e secondo principio della termodinamica valida per processi isoteromici ed isocori in cui noto ΔL e il corrispettivo coefficiente di temperatura dL/dT sarà possibile calcolare ad ogni temperatura il valore della variazione ΔE di energia interna

primo principio

$$Q = \Delta E - L$$

secondo principio

per un lavoro esterno infinitesimo i valori del ciclo di Carnot

$$-L/Q_2 = (T_2 - T_1)/T_2 \text{ diventano } -dL/Q = dT/T$$

equazione di H.G.

$$-dL/\Delta E - L = dL/L \quad L - \Delta E = dT/T \text{ da cui}$$

$$L - \Delta E = T dL/dT \text{ e per variazioni finite } \Delta L - \Delta E = T (d\Delta L/dT)$$

equazione di Clausius Clapeyron

fissa una relazione tra temperatura e tensione di vapore

immaginiamo di produrre un ciclo infinitesimo liquido/vapore/liquido in 4 passaggi

1) fornisco isotericamente calore latente r_m e il liquido passa a \rightarrow vapore con lavoro $P(V_v - V_l)$

2) il vapore si espande adiabaticamente fino a $P-dP$ e alla temperatura $T-dT$

3) ricondenso isotericamente il vapore con lavoro $(P-dP)(V_v - V_l)$

4) riporto il vapore adiabaticamente a T

$$- \frac{dL}{Q} = \frac{dT}{T}$$

$$dL = P(V_l - V_v) + (P-dP)(V_v - V_l)$$

$$= dP(V_l - V_v)$$

e essendo $Q = r_m$

$$- \frac{dP(V_l - V_v)}{r_m} = \frac{dT}{T}$$

equazione di Clausius Clapeyron

$$\boxed{\frac{dP(V_v - V_l)}{r_m} = \frac{dT}{T}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_m}{T(V_v - V_l)}$$

esempio: se la tensione di vap. dell'acqua a 15° è $0,016 \text{ atm}$, il calore latente $r_m = 594 \text{ cal/g}$; il volume di una mole di vapore è 1477 l e di acqua liquida a 15° è 18 cm^3 calcolare la tensione a 17°C . (sapendo che $1 \text{ cal} = 4,10^{-2} \text{ l}\cdot\text{atm}$)

$$dP/dT = r_m / T(V_v - V_l) = 594 \cdot 4,10^{-2} / 288 (1477 - 0,018) = 0,001 \text{ atm}^\circ\text{C}$$

Approssimativamente sarà per un aumento di 2 gradi $\Delta P/\Delta T = \Delta P/2 = 0,001$ quindi $\Delta P = 0,002$ e la tensione a 17° sarà: tensione a $15^\circ + 0,002 = 0,016 + 0,002 = 0,018 \text{ atm}$

l'equazione di Clausius Clapeyron può anche scriversi:

$$2,3 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{r_m}{1,98} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Energia libera

(o funzione di Gibbs o affinità chimica)

L'equazione di Helmholtz Gibbs $L_{\max} = \Delta E + T dL_{\max}/dT$ è fusione dei due principi della termodinamica: il massimo lavoro L_{\max} è costituito da due porzioni di energia: la prima ΔE è energia vera e propria e, la seconda calore fornito dall'esterno; ΔE a sua volta è la somma di energia vera ΔG e lavoro $P\Delta V$ (con le giuste convenzioni di segno $\Delta G = L + P\Delta V$)

Dal primo principio $L = \Delta E - Q$ e per la definizione sopraddetta

$$\Delta G = L + P\Delta V = \Delta E - Q + P\Delta V =$$

$$\text{Sapendo che } \Delta H = \Delta E + P\Delta V \text{ e } Q = T\Delta S$$

$$\text{Ricavo a } V \text{ costante: } \Delta L_{\max} = \Delta E - T\Delta S \text{ (dove } L = \text{funzione lavoro)}$$

$$\text{Ricavo a } P \text{ costante: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T(d\Delta G/dT) \text{ (dove } G = \text{energia libera)}$$

interpretazione termodinamica dell'equilibrio chimico

Una interpretazione termodinamica dell'equilibrio si basa sui concetti di entalpia, entropia, e energia libera.

- **Entalpia H (KJ/mol)**: grandezza che misura gli scambi di calore a pressione costante in una reazione e quindi $\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = \text{CALORE SCAMBIATO}$

$\Delta H < 0$ la reazione è esotermica

$\Delta H > 0$ la reazione è endotermica

- **Entropia S (KJ/moleK)**: grandezza che misura il disordine

$$\Delta S = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}} = \text{DISORDINE}$$

$\Delta S < 0$ la reazione avviene con diminuzione di disordine

$\Delta S > 0$ la reazione avviene con aumento di disordine

- **Energia libera G (KJ/mole)**: grandezza (a press e temp costanti) che unisce entalpia e entropia in una formula:

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} = \Delta H - T\Delta S$$

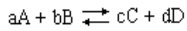
$\Delta G < 0$ la reazione avviene SPONTANEAMENTE (a $\Delta G = 0$ si ha equilibrio; a $\Delta G > 0$ la reazione è reversibile)

La spontaneità di una reazione è direttamente proporzionale alla Keq nel senso che l'equilibrio in una reazione spontanea è spostato verso destra tanto minore sarà ΔG e di conseguenza tanto più alta sarà Keq
nella tabella illustrerò i vari parametri di spontaneità di una reazione (che avviene spontaneamente quando è esotermica o anche endotermica ma con entalpia positiva)

L'energia libera può essere quantificata per i diversi stati della materia :

- per i GAS $G = G^\circ + RT \ln p$ (p = pressione)
- per liquidi o solidi $G = G^\circ$
- per mole di sostanza in soluzione $G = G^\circ + RT \ln a$ (a = attività del soluto ,ovvero misura della concentrazione c legata ad un riferimento standard e quindi corretta da un coefficiente di attività f , quindi $a = c \cdot f$)

dunque in una reazione chimica



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

e l'antilogaritmo sarà :

$$e^{\frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT}} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

e per

ΔG maggiore, minore o uguale a 0 :

all'equilibrio per $\Delta G = 0$ sarà :

$$e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = K$$

in una reazione spontanea
per $\Delta G < 0$

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} < K$$

in una reazione reversibile
per $\Delta G > 0$

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} > K$$

terzo principio della termodinamica

principio o teorema di Nernst

Se il primo principio fissa le relazioni che legano le diverse forme di energia , il secondo principio risponde alle domande sul senso della reazione, entropia e energia libera , il terzo principio determina la variazione di energia libera in base ai soli dati termici vedi:

$$\Delta G = \Delta H - T \int_0^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Dalla espressione della energia libera a P costante : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ si ricava che allo zero assoluto $\Delta G = \Delta H$,

Nernst si è posto il problema di quale valore assumesse ΔG e ΔH al limite di $T=0$ e, scartando soluzioni finite, ha proposto che

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta G}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta H}{dT} = 0$$

Teorema di Nernst sul calore : ΔG e ΔH non solo coincidono allo zero assoluto ma anche in un immediato intorno di esso e conseguenza di ciò sarà che allo zero assoluto anche ΔS e ΔC_p tendono a zero (e dunque anche S e C_p saranno uguali a 0 allo zero assoluto)

sapendo che a $P = \text{cost}$
detta S_0 l'entropia a $0^\circ K$

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S - \Delta S_0 = \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

per Nernst $\Delta S_0 = 0$

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

enunciazione della terza legge

Ipotesi di Plank (ricorda che pur confermata dall'esperienza è sempre una ipotesi e non tutti gli autori sono d'accordo nel riconoscerle valore di legge):
"ogni corpo ha una entropia finita e positiva che allo zero assoluto si annulla se il corpo è un solido cristallino perfetto" dunque allo zero assoluto $S_0 = 0$

Un modo di espressione del terzo principio è : "lo zero assoluto è irraggiungibile"

sapendo che a $P = \text{cost}$
detta S_0 l'entropia a 0°K

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

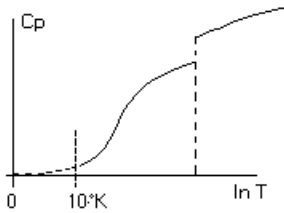
al lim $C_p \neq 0$ $S_0 = 0$
 $T \rightarrow 0$

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

la relazione è conseguenza diretta del terzo principio ed è priva di indeterminazione, dunque si può risalire ad S da misure di C_p e T e si può valutarne la misura graficamente.

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T C_p d \ln T$$

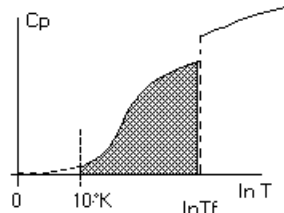
costruisco grafico $(\ln T, C_p)$
(ricorda che per $T=1$ $\ln 1 = 0$)
per $T=0$ $\ln 0 = -\infty$)



Per i solidi C_p si calcola sperimentalmente dalla $C_p - C_v = VT \alpha^2/\beta$ dove α e β sono coefficiente di espansione termica e di comprimibilità

Per i gas dalla $C_p = C_v + R$

L'entropia è data dall'area sottesa dalla curva alla temperatura indicata:



la curva sottende una
porzione di area il cui valore è
l'entropia di un corpo solido
alla temperatura T_f di fusione

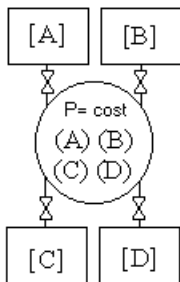
Riassumendo: l'entropia totale di un vapore alla temperatura T e detti C_p =calore molecolare a P cost. (s=solido, l=liquido, g=gas), T_f = temperatura di fusione, T_e = temp di ebollizione, ΔH_f = calore latente di fusione e ΔH_e = calore latente di ebollizione.

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_{ps} dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_{pl} dT}{T} + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^T \frac{C_{pg} dT}{T}$$

legge dell'equilibrio chimico (derivazione termodinamica della legge)

Van't Hoff ha dimostrato con un'esperienza ideale la validità della legge delle masse, il calcolo del valore della affinità chimica (cioè il valore della energia libera) e l'impossibilità che una reazione avvenga completamente (reversibilità) in un senso ma in ogni caso si raggiunga un determinato equilibrio tra reagenti e prodotti.

Immaginiamo quattro serbatoi contenenti A B C D alla concentrazione di $[A]$ $[B]$ $[C]$ $[D]$ e un contenitore centrale (nel quale avviene la reazione $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$) unito ad essi da valvole nel quale le concentrazioni siano (A) (B) (C) (D)



Scatola di van't Hoff

I passaggi chimici sono :

- 1) portare i prodotti A e B dalla concentrazione del serbatoio a quella del contenitore consumando lavoro che sarà $nRT \ln V_2/V_1$ e quindi $aRT \ln(A)/[A]$ e $bRT \ln(B)/[B]$
- 2) introdurre a press costante a di A e b di B nel contenitore con energia aRT e bRT
- 3) estrarre a press costante a di A e b di B nel contenitore con energia $-aRT$ e $-bRT$

4) portare i prodotti A e B dalla concentrazione del contenitore a quella del serbatoio consumando lavoro che sarà $nRT \ln V_2/V_1$ e quindi $cRT \ln [C]/(C)$ e $dRT \ln [D]/(D)$

Il lavoro totale massimo sarà :

$$L = aRT \ln \frac{(A)}{[A]} + bRT \ln \frac{(B)}{[B]} + cRT \ln \frac{(C)}{[C]} + dRT \ln \frac{(D)}{[D]}$$

e raccogliendo opportunamente:

$$L = RT \left(\ln \frac{(A)^a (B)^b}{(C)^c (D)^d} - \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \right) + (a+b-c-d)RT$$

dunque il lavoro massimo per quella reazione sarà sempre lo stesso qualunque siano le concentrazioni dei reagenti e prodotti nel contenitore e quindi sarà costante il valore (restando dimostrata la legge delle masse)

$$\frac{(A)^a (B)^b}{(C)^c (D)^d} = \frac{(A)_1^a (B)_1^b}{(C)_1^c (D)_1^d} = K_c$$

il valore $(a+b-c-d)RT$ rappresenta il lavoro esterno dovuto alle variazioni di volume e quindi sarà $L_{\max} - (a+b-c-d)RT = L_{\max} + (-a-b+c+d)RT = L_{\max} + P\Delta V = \Delta G$

dunque è possibile mettere in relazione l'energia libera o affinità con le concentrazioni dei reagenti e prodotti di una reazione conoscendo la costante isoterma

$$\Delta G = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \right)$$

applicando la :

nel caso in cui si parta da concentrazioni unitarie e egualmente si arrivi a prodotti con concentrazione unitaria il ln del rapporto delle concentrazioni sarà = 0 dunque $\Delta G_0 = RT \ln K_c$ e ΔG_0 sarà il valore della energia libera alle condizioni standard (affinità normale)

La costante isoterma di equilibrio può essere espressa anche in funzione delle pressioni, e frazioni molari:

$$\Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \right)$$

$$\Delta G = RT \left(\ln K_r - \ln \frac{r_A^a r_B^b}{r_C^c r_D^d} \right)$$

variazione della K con la temperatura

$$\Delta G = \Delta G + T\Delta S = \Delta G + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p$$

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = \frac{\Delta G + T\Delta S}{T} =$$

$$= R \left(\ln K_p - \ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \right) + RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

e sostituendo nella prima equazione

$$= RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \right) - \Delta H =$$

$$= RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \right) + RT \frac{2 d \ln K_p}{dT}$$

e integrando

$$-\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \int_{K_{p1}}^{K_{p2}} \frac{dK_p}{K_p}$$

da cui

da cui si possono ricavare sia la isobara (che la isocora) di van't Hoff

$$\boxed{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}}}$$

isobara di van't Hoff a P cos

$$\boxed{-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{K_{c2}}{K_{c1}}}$$

isocora di van't Hoff a P cos

