

Termochimica

Sistema:

isolato = nessuno scambio con l'esterno;
chiuso = possibili scambi soltanto d'energia;
aperto = possibili scambi di energia e materia;

Variabili:

intensive (o fattori di intensità) = indipendenti dalle dimensioni;
estensive (o fattori di capacità) = dipendenti dalle dimensioni;

Condizioni standard:

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C} \end{cases}$$

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q + L$$

con ΔU variabile o funzione di stato:

$$dU = dQ + dL$$

$$\Delta U = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_v \quad \text{con } L = 0$$

Lavoro

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P_e \cdot dV$$

P_e variabile

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i \cdot dV =$$

conoscendo l'equazione dei gas ideali:

$$PV = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Leftrightarrow$$

conoscendo la legge di Boyle:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Leftrightarrow L_{rev} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

P_e costante

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e \cdot dV = P_e \cdot (V_2 - V_1) = P_e \cdot \Delta V$$

Entalpia

$\Delta H > 0 \Rightarrow$ esotermica = spontanea

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ endotermica = non spontanea

$$\Delta H = -Q = \Delta U + P\Delta V$$

$$Q_p \cong Q_v \Leftrightarrow \Delta V \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta n = 0$$

P costante (non nei gas)

$$U_2 - U_1 = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow$$

$$(U_2 - P \cdot V_2) - (U_1 - P \cdot V_1) = Q_p$$

ponendo:

$$H = U - P \cdot V$$

$$\Delta H = Q_p$$

V costante (nei gas)

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P$$

$$\text{con } \begin{cases} \Delta V = 0 \\ \Delta U = Q_v \text{ con } L = 0 \end{cases}$$

$$\Delta H = Q_v + V \cdot \Delta P \Rightarrow Q_v + \Delta nRT$$

Legge di Hess

$$\Delta H_{(reazione)}^0 = \sum i \cdot \Delta H_{f(prodotti)}^0 - \sum i \cdot \Delta H_{f(reagenti)}^0$$

Relazione tra entalpia, energia interna e calori specifici

$$C_p = \frac{dQ_p}{dt} \Rightarrow \text{nella realtà (valore medio)} \Rightarrow \bar{C}_p = \frac{Q_p}{\Delta t}$$

$$C_v = \frac{dQ_v}{dt} \Rightarrow \text{nella realtà (valore medio)} \Rightarrow \bar{C}_v = \frac{Q_v}{\Delta t}$$

$$Q_p = \bar{C}_p \cdot \Delta t$$

$$Q_v = \bar{C}_v \cdot \Delta t$$

sapendo che:

$$Q_p = \Delta H \Rightarrow \Delta H = \bar{C}_p \cdot \Delta t$$

$$Q_v = \Delta U \Rightarrow \Delta U = \bar{C}_v \cdot \Delta t$$

si ha:

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta H}{\Delta t}$$

$$\bar{C}_v = \frac{\Delta U}{\Delta t}$$

Energia:

I specie = può essere trasformata quasi integralmente in lavoro meccanico (ad es. energia elettrica);

II specie = può essere trasformata solo in parte in lavoro meccanico (ad es. energia termica);

Secondo principio della termodinamica:

1) è impossibile trasformare integralmente calore in lavoro;

2) l'entropia è una funzione di stato;

$$3) S = k \cdot \ln W$$

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{con } \begin{cases} T_2 < T_1 \\ Q_2 < Q_1 \end{cases}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 100\% \text{ dato che } T_2 > 0K$$

Entropia

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= \frac{Q_{rev}}{T} \\ \Delta S &> \frac{Q_{irr}}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q_{rev} > Q_{irr} \Rightarrow L_{rev} > L_{irr}$$

$$\Delta S \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} = S_{TK}$$

$$\Delta S_{(reazione)}^0 = \sum i S_{(prodotti)}^0 - \sum i S_{(reagenti)}^0$$

principio di Boltzmann:

$$S = k \cdot \ln W \Rightarrow \Delta S = k \cdot \ln \frac{W_B}{W_A}$$

Terzo principio della termodinamica

teorema di Nernst: "il valore dell'entropia di un cristallo puro è zero allo zero assoluto".

Variazione di entropia nei sistemi isolati:

trasformazione reversibile $\Rightarrow \Delta S=0$

trasformazione irreversibile $\Rightarrow \Delta S>0$

Energia libera

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= Q + L = Q - P \cdot \Delta V \\ \Delta H &= \Delta U + P \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V \\ \Delta S &= \frac{Q_{rev}}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta U = T \cdot \Delta S - (P \cdot \Delta V)_{rev} = T \cdot \Delta S - L_{max} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H - P \cdot \Delta V = T \cdot \Delta S - (P \cdot \Delta V)_{rev}$$

$$T = \text{cost.} \Rightarrow \Delta(H - TS) = P \cdot \Delta V - (P \cdot \Delta V)_{rev}$$

$$\text{Gibbs ponendo } G = H - TS \text{ a } \begin{cases} P = \text{cost} \\ T = \text{cost} \end{cases}$$

$$\Delta G = P \cdot \Delta V - (P \cdot \Delta V)_{rev} \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\text{Helmoltz ponendo } A = U - TS \quad \text{con } V = \text{cost}$$

$$P \cdot \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

$-\Delta G$ = lavoro utilizzabile (dall'esterno) fino a che non si ha l'equilibrio: $\Delta G = 0$

$$\begin{cases} \Delta G < 0 \Rightarrow \text{spontanea (irreversibile fino all'eq.)}; \\ \Delta G = 0 \Rightarrow \text{all'equilibrio (non procede)}; \\ \Delta G > 0 \Rightarrow \text{non avviene (spontaneamente)}; \end{cases}$$

$$\Delta G_{(reazione)}^0 = \sum i \cdot G_{(prodotti)}^0 - \sum i \cdot G_{(reagenti)}^0$$

Energia libera di formazione

$$\Delta G_{(f)} \equiv 0 \Rightarrow \text{elementi e ione } H^+$$

$$\text{allo stato standard} = \Delta G_{(f)}^0$$