

**TERMODINAMICA CLASSICA
E
CINETICA FENOMENOLOGICA**

RIEPILOGO

La Termodinamica classica è una disciplina che descrive i sistemi macroscopici, cioè costituiti da un numero grande (confrontabile col numero di Avogadro) di molecole (o atomi). Di questi sistemi la Termodinamica definisce lo stato stabile, in condizioni note di temperatura e pressione (o volume), e descrive i cambiamenti di stato fisico e/o di composizione chimica in termini di differenze di valore delle funzioni termodinamiche, tra stato iniziale e stato finale. La termodinamica classica non contempla mai la variabile “tempo” e non è pertanto idonea a descrivere la dinamica di una trasformazione

Postulato: I sistemi semplici possono trovarsi in alcuni stati particolari (detti stati di equilibrio) che, a livello macroscopico, sono completamente determinati dai valori di energia interna U , del volume V , e dei numeri di moli N_1, N_2, \dots, N_r dei vari componenti chimici.

Funzioni termodinamiche

Energia interna	$U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$
Entropia	$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r), \quad S \equiv k \cdot \ln W, \quad S \equiv q_{\text{rev}} / T$ (k = costante di Boltzmann, T = temperatura assoluta)
Entalpia	$H(T, p) \equiv U + pV$
Funzione di Gibbs	$G(T, p) = H - TS$ (per sistemi ad un componente)

Differenziale esatto di U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} \equiv T \quad \text{Temperatura}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} \equiv p \quad \text{Pressione}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_j \quad \text{Potenziale chimico}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

La temperatura, T , la pressione, p , ed il potenziale chimico, μ , sono derivate parziali dell'energia interna U rispetto a S , V , N_1 , N_2 , .. N_r , e, di conseguenza, sono a loro volta funzioni di S , V , N_1 , N_2 , .. N_r .

Le relazioni che legano i parametri intensivi ai parametri estensivi considerati come variabili indipendenti si chiamano **equazioni di stato**.

Conoscere tutte le equazioni di stato di un sistema comporta una completa conoscenza delle proprietà termodinamiche del sistema.

Prima di ogni valutazione è necessario separare il SISTEMA (APERTO, CHIUSO, ISOLATO) dall'AMBIENTE e tenere conto di eventuali VINCOLI.

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA:

POSTULATI

- L'ENERGIA SI CONSERVA;
- DUE SISTEMI CHIUSI, IN CONTATTO TERMICO TRA LORO, TENDONO A PORTARSI ALLA STESSA TEMPERATURA;
- IL CALORE E' ENERGIA SCAMBIATA, CHE FLUISCE SEMPRE DAL CORPO A TEMPERATURA SUPERIORE VERSO IL CORPO A TEMPERATURA INFERIORE

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

Qualunque variazione di energia del sistema deve corrispondere al bilancio complessivo tra calore e lavoro:

$$dU = q + w = q - p dV$$

dove $p = p_{\text{ext}}$

L'energia di un sistema isolato è costante ossia $dU = 0$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

L'entropia, S ; è una funzione delle varie variabili estensive di ogni sistema composto, definita in tutti gli stati di equilibrio; si tratta di una funzione:

- continua e derivabile,
- additiva rispetto ai sottoinsiemi che compongono il sistema,
- monotonicamente crescente al crescere dell'energia,

che, in assenza di vincoli interni, tende ad assumere il valore massimo rispetto a tutti quelli che essa può assumere nei vari stati di equilibrio nei quali il sistema è soggetto a vincoli.

Conseguenze:

- Nei sistemi isolati i processi spontanei si svolgono con un aumento di entropia.
- L'entropia dell'universo tende ad aumentare.
- In condizioni di equilibrio $dS = 0$

La condizione di equilibrio di un sistema è adeguatamente definita dalla espressione:

$$dG = 0$$

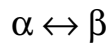
dove

$$G = H - TS$$

è una proprietà estensiva del sistema che dipende dalla pressione, dalla temperatura e dalla composizione chimica del sistema.

SISTEMI A UN COMPONENTE

Le condizioni di equilibrio dipendono solo dalle variabili fisiche (p, T) e riguardano semplicemente equilibri tra fasi:



Il luogo dei punti di equilibrio, cioè quelli dove coesistono entrambe le fasi, è definito dalla EQUAZIONE DI CLAPEYRON

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{T\Delta_{\alpha\beta}V}$$

che permette di definire i cosiddetti DIAGRAMMI DI FASE

SISTEMI A PIU' COMPONENTI E PIU' FASI

$$G = G(T, p, n_1, \dots, n_r)$$

L'energia di GIBBS *parziale molare* del componente i-esimo è detta **POTENZIALE CHIMICO** ed è indicata col simbolo μ_i

$$\bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{r \neq i}} = \mu_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

STATO STANDARD

del componente i-esimo (si pone il suffisso \emptyset a tutte le funzioni termodinamiche relative allo stato standard):

è lo stato fisico stabile del componente i-esimo puro, alla pressione $p = 10^5$ Pa (una atmosfera) e alla temperatura T considerata; se lo stato fisico stabile è quello gassoso, si assume un comportamento uguale a quello del gas ideale.

Per i GAS IDEALI

$$\mu_i = \mu_i^\emptyset + RT \ln \left(\frac{p_i}{atm} \right)$$

Per i GAS REALI

$$\mu_i = \mu_i^\emptyset + RT \ln \left(\frac{f_i}{atm} \right)$$

dove f_i = FUGACITÀ (grandezza dimensionale) = pressione parziale \times coefficiente di fugacità.

μ_i^\emptyset dipende solamente dalla temperatura.

A temperatura e pressione costanti, si può anche utilizzare l'espressione:

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln(a_i)$$

dove a_i = ATTIVITA' TERMODINAMICA (grandezza dimensionale) =
= concentrazione \times coefficiente di attività.

μ_i^O dipende sia dalla temperatura che dalla pressione.

Esiste una relazione tra attività termodinamica e fugacità: per il componente A,

$$\alpha(A, l) = \frac{f(A, v)}{f^*(A, v)} \approx \frac{p(A, v)}{p^*(A, v)}$$

dove il suffisso "*" indica la condizione di componente puro.

Di qui discende la LEGGE DI RAULT dell'abbassamento della tensione di vapore prodotta dall'aggiunta di componenti estranei ad un solvente puro.

$$X(A) = \frac{p(A, v)}{P^*(A, v)}$$

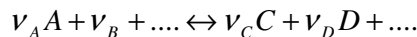
dove X(A) indica la frazione molare del componente A.

SOLUBILITA': Si definisce solubilità di B la concentrazione di B in condizioni di soluzione satura.

$$\frac{d \ln X_s(B, l)}{dT} = \frac{\Delta_{sol} H^\circ(B)}{RT^2}$$

dove $\Delta_{sol} H^\circ(B)$ è il calore di solvatazione a diluizione infinita.

EQUILIBRI CHIMICI



A T e p costanti:

$$\mu_{prodotti} = \mu_{reagenti}$$

COSTANTE DI EQUILIBRIO:

$$K \equiv \frac{\alpha_C^{\nu_C} \cdot \alpha_D^{\nu_D} \dots}{\alpha_A^{\nu_A} \cdot \alpha_B^{\nu_B} \dots}, \quad K = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

K è una quantità ADIMENSIONALE.

CENNI DI CINETICA



VELOCITA' DI REAZIONE

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_n [A]^n,$$

n = ordine della reazione

CINETICA DI ORDINE ZERO (n=0):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0,$$

$$[A] = [A_0] - k_0 t$$

CINETICA DI ORDINE UNO (n=1):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A],$$

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k_1 t}$$

GRADO D' AVANZAMENTO .

$$a = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]}$$

Per $t = 0$ $\alpha = 0$, per $t = \infty$ $\alpha = 1$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_n \cdot (1 - \alpha)^n$$

CINETICA DI ORDINE ZERO (n=0):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0' \quad , \quad \alpha = k_0' t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot k_0'}$$

CINETICA DI ORDINE UNO (n=1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1' \cdot (1 - \alpha) \quad , \quad \alpha = 1 - e^{-k_1' t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1'}$$

DIPENDENZA DELLA COSTANTE CINETICA DALLA TEMPERATURA

Equazione di ARRHENIUS

$$\frac{d \ln k}{RT} = \frac{\Delta E_{att}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\Delta E_{att}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad ,$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \exp \left[\frac{\Delta E_{att}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$