

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie della Ristorazione

BREVE RIASSUNTO DEL CORSO

Elementi di CHIMICA e CHIMICA FISICA
(mod.2)

ELEMENTI DI CHIMICA FISICA

Prof. DIMITRIOS FESSAS

Anno Accademico 2010-2011

CENNI SULLA TERMODINAMICA:

INTRODUZIONE

La termodinamica è lo studio degli effetti prodotti da miriadi di coordinate atomiche che, a causa delle medie statistiche, non compaiono esplicitamente nella descrizione macroscopica del sistema.

VINCOLI, AMBIENTE, SISTEMA (APERTO, CHIUSO, ISOLATO)

Stato di aggregazione della materia:

Gas ideale - gas reale -- liquido - ... viscoso - - gommoso - ... - vetroso-- cristallo.

Gradi di libertà, calore.

Grandezze **estensive** ed **intensive**

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 componenti chimici.

Funzioni termodinamiche:

Energia interna: $U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$

Entropia $S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$, $S \equiv k \cdot \ln W$, $S \equiv q_{\text{rev}} / T$

Il differenziale primo di U :

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

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

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

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

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

Entalpia $H(T, p) \equiv U + pV$, Funzione di Gibbs: $G(T, p) = H - TS$ (per sistemi ad un componente)

La temperatura la pressione ed il potenziale chimico sono derivate parziali di una funzione di $S, V, N_1, N_2, \dots, N_r$, e di conseguenza sono a loro volta funzioni di $S, V, N_1, N_2, \dots, N_r$.

Tali 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.

GAS IDEALE

Equazione di stato: $pV = nRT$

n = numero dei moli, R = costante universale dei gas, $[R] = [\text{energia, mol}^{-1}, \text{K}^{-1}]$,
 $R = 8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Per miscele di gas ideali : Pressione parziale $p_A = X_A \cdot p$

GAS REALI : sul piano PV, campana di Andrews (regione di vapore saturo),
Valori critici di p , V , T ; fluidi super critici
Fattore di compressibilità, punto di Boyle.

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA:

POSTULATI: L'ENERGIA SI CONSERVA; DUE SISTEMI CHIUSI, IN CONTATTO TERMICO TRA LORO TENDONO A PORTARSI ALLA STESSA TEMPERATURA; IL CALORE FLUISCE SEMPRE DA QUELLO A TEMPERATURA SUPERIORE A QUELLO A TEMPERATURA INFERIORE

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

Sancisce semplicemente che 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 dell'universo tende ad aumentare

oppure:

Esiste una funzione delle varie variabili estensive di ogni sistema composto (chiamata entropia) che è definita in tutti gli stati di equilibrio, e che gode delle seguenti proprietà: è una funzione continua, derivabile, additiva rispetto ai sottoinsiemi che compongono il sistema, monotonicamente crescente dell'energia ed inoltre in assenza di vincoli interni, i valori delle variabili estensive sono tali da far raggiungere all'entropia il valore massimo, tra tutti quelli che essa può assumere nei vari stati di equilibrio nei quali il sistema è soggetto a vincoli.

In parole semplici "Nei sistemi isolati i processi spontanei si svolgono con un aumento di entropia.

$$\text{All'equilibrio } dS = 0 "$$

Corollario:

L'equilibrio termodinamico di un sistema a pressione costante corrisponde a una condizione di minimo della funzione di Gibbs, $dG = 0$; a T e P costanti i processi spontanei e irreversibili avvengono con una diminuzione di G ossia $dG < 0$.

Capacità termica (o calore specifico se riferito ad unità di massa):

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \text{ per } dV = 0 \quad C_V = \frac{dU}{dT} ; \quad dU = C_V dT ; \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

e

$$\text{per } C_V = \text{cost} \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P ; \text{ per } dp = 0 \quad C_P = \frac{dH}{dT} ; \quad dH = C_P dT ; \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

e

$$\text{per } C_P = \text{cost} \quad H(T_2) - H(T_1) = \Delta H = C_P \Delta T$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

SISTEMI FORMATI DA MISCELA DI COMPOSTI:

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

ENERGIA DI GIBBS PARZIALE MOLARE del componente i:

$$\bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{r \neq i}} \quad \text{L'energia di Gibbs parziale molare è detta POTENZIALE CHIMICO } \mu_i$$

quindi in generale:
$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Stato STANDARD (\emptyset): componente puro, $p = 1 \text{ atm}$

Per i GAS IDEALI

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

Per i GAS REALI

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{f_i}{\text{atm}}\right) \quad \text{con } f_i = \text{fugacità (pressione corretta)}$$

In generale e per stato fisico stabile alla T considerata:

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

con $a_i = \text{ATTIVITA' TERMODINAMICA}$
(concentrazione o frazione molare corretta $a_i = X_i \gamma_i$)

Funzioni di miscela:

Per i Gas Ideali: $\Delta_{mix} G_m = RT \sum_i X_i \ln(X_i)$, $\Delta_{mix} S_m = -R \sum_i X_i \ln(X_i)$

In generale per una qualsiasi miscela omogenea: $\Delta_{mix} G_m = RT \sum_i X_i \ln(a_i)$

SISTEMI A UN COMPONENTE.

Le condizioni di equilibrio dipendono solo dalle variabili fisiche (p, T)

Equilibrio tra fasi: $\alpha \leftrightarrow \beta$

EQUAZIONE DI CLAPEYRON

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

Diagrammi di fase

per $V_{\beta} \ll V_{\alpha}$

EQUAZIONE DI CLAUSIUS - CLAPEYRON

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{RT^2}$$

INTEGRALE :

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

SISTEMI A PIU' COMPONENTI

A (solvente volatile), B(soluto non volatile): $A(l) \leftrightarrow A(v)$

ATTIVITA' THERMODINAMICA

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

dove * = componente puro

Se la fase liquida è molto diluita: $\lim_{X(A) \rightarrow 1} \alpha(A) = X(A)$

LEGGE DI RAULT

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

PROPRIETA' COLLIGATIVE

A (solvente volatile), B(soluto non volatile e non solubile nella fase solida del sovente):
Soluzione diluita.

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

$$(\Delta T)_c = \frac{R(T_{fus}^*)^2}{\Delta_{eb}H(A)} \cdot X(B,l) = K_c(A) \cdot X(B,l)$$

INNALZAMENTO EBULIOSCOPICO

$$(\Delta T)_c = \frac{R(T_{eb}^*)^2}{\Delta_{eb}H(A)} \cdot X(B,l) = K_{eb}(A) \cdot X(B,l)$$

Punto eutetico

EQUILIBRIO OSMOTICO

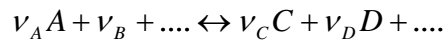
$$X(B,l) = \frac{V^*(A,l)}{RT} \cdot \pi$$

SOLUBILITA': Si definisce solubilità di B la concentrazione di B nella 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: $\mu_{\text{prodotti}} = \mu_{\text{reagenti}}$

GAS

$$K_p \equiv \frac{f_C^{\nu_C} \cdot f_D^{\nu_D} \dots}{f_A^{\nu_A} \cdot f_B^{\nu_B} \dots}, \quad K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\oplus}{RT}\right)$$

UNA FASE LIQUIDA (o SOLIDA)

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

K_p e K sono quantità ADIMENSIONALI

DIPENDENZA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO DALLA TEMPERATURA

Equazione di Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

INTEGRALE:
$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$K_{T_2} = K_{T_1} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

CENNI SULLA CINETICA



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_n [A]^n, \quad n = \text{ordine della reazione}$$

GRADO D'AVANZAMENTO $a = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]}$. Per $t = 0$ $a = 0$, per $t = \infty$ $a = 1$

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

CINETICA DI ORDINE ZERO (n=0):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0, \quad [A] = [A_0] - k_0 t$$

$$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2 \cdot k_0}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_0, \quad \alpha = k'_0 t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot k'_0}$$

CINETICA DI ORDINE UNO (n=1):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad [A] = [A_0] \cdot e^{-k_1 t}$$

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

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

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

DIPENDENZA DELLA COSTANTE CINETICA DALLA TEMPERATURA

Equazione di ARHENIUS

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

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

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