



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 380

DATA : 17/10/2012

A P P U N T I

STUDENTE : Gemello

MATERIA : Termodinamica

Prof. Vanni - Spinelli

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

- 1/4 PRINCIPI → VANNI → SCRITTO + ORALE
- 1/2 TD CHIM. → SPINELLI → SCRITTO + ORALE
- 1/4 CICLI TD / FRIGORIFERI
APPLICAZ. A SIST. NON IDEALI
ELETTRO CHIM

LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY, MCGRAW-HILL

ARGOMENTI

- * CONV. CALORE ↔ LAVORO
(CICLI DI POTENZA → CICLI TD / FRIGORIFERI)
- * CONV. EN. CHIMICA ↔ CALORE (COMBUSTIONI)
- * CONV. EN. CHIMICA ↔ LAVORO (PILE)
- * PREDIZIONE EQ. CHIMICI
- * PREDIZIONE EQ. DI FASE
- * STIMA PROP. DI SOSTANZE E MISCELE

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

SISTEMA TD → PORZIONE DI MATERIA CHE ANDIAMO AD INVESTIGARE



ISOLATO → NON INFLUENZATO DALL'AMBIENTE ESTERNO

CHIUSO → NO SCAMBIA MATERIA (PUO' SCAMBIARE ENERGIA)

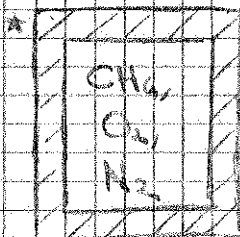
APERTO → PUO' SCAMBIARE CIA MATERIA, CHE ENERGIA

IN SIST. CHIUSO

1) PROP. NON VARIANO NEL TEMPO

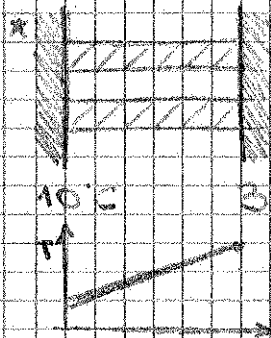
2) SE ISOLIAMO IL SIST. IN CONTATTO CON AMB. EXT. ALLORA ANCHE IN QUESTO CASO PROP. NON VARIANO

IN SIST. APERTO → NO EQUILIBRIO



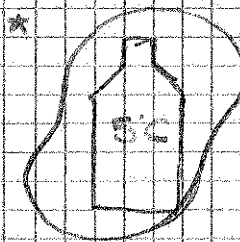
SIST. STAZIONARIO

IN ES. INDOPO REAZ. NON CAMBIANO PROP. NEL TEMPO (COSTANTI)



SIST. CHIUSO

SE STACCO PARETI LATERALI, QUANDO ISOLO (COIBENTATO), SI UNIFORMA T (A CIRCA 30°C)
↓
NO EQUILIBRIO



SE TOLGO DAL FRIGO, MA COIBENTANDO

T NON CAMBIA → COST. → EQUILIBRIO

MECCANICO

FORZE PRESENTI BILANCIATE

ASSENZA FORZE NON BILANCIATE → NO MOTI INTERNI

UNIFORMITÀ PRESSIONE

$$P^A = P^B \quad P^A = P^B$$

IN SIST. MULTIFASE: $p, T, n_1^a, \dots, n_2^a$
 n_1^b, \dots, n_2^b
 \dots

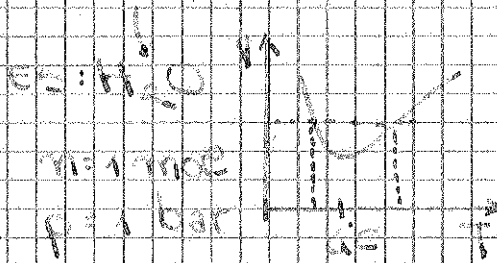
EQUILIBRIO \rightarrow LEGAMI VAR. DI STATO E FUNZ. DI STATO

$(n, p, T) \rightarrow V \Rightarrow$ VA SEMPRE BENE

SE GAS PERFETTO: $V = \frac{nRT}{p}$

$(n, p, V) \rightarrow T \Rightarrow$ VA BENE SOLO A VOLTE

$(p, V, T) \rightarrow n$



2 POSSIBILI TEMPERATURE

GAS PERFETTO

BOYLE

CHARLES

AVOGADRO

$pV = nRT$

\rightarrow ANCHE A MISCELA GAS IDEALI

$T = T_1 + \dots + T_2$

PRESSIONE PARZIALE $\rightarrow p_i = x_i \cdot p$

$x_i = \frac{n_i}{n}$

SE MISCELA GAS PERFETTI $\rightarrow x_i pV = \frac{n_i}{n} nRT$

$p_i V = n_i RT$

GAS REALE \rightarrow GAS PERFETTO

$p \rightarrow 0$

NO INTERAZIONI TRA MOLECOLE \rightarrow SEMPRE
 • ANTRA BICONE
 • VOLUTE FINITO

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_x$$

→ METODO

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

→ BLOCCIAMO z, INIZIAMO FORMALMENTE dF PER dx

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

→ CINETICO

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

→ dF PER dz

→ BLOCCHI

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$F_x = z = F(x, y)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \Rightarrow -1 = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

SISTEMA CHIUSO

$(p, T) \rightarrow V, U, H, S \dots$

$(p, V) \rightarrow \dots$

DOBBIAMO PRENDERE 2
VARIABILI INDIPENDENTI

PRIMO PRINCIPIO DELLA TD

ENERGIA = CAPACITÀ DI COMPiere LAVORO (ESTENSIVA)

ENERGIA SI CONSERVA, NON SI CREA, NON SI DISTRUGGE, MA SI TRASFORMA

È DEFINITA A MENO DI UNA COSTANTE \rightarrow NO VALORE ASSOLUTO

$$E = \phi + K + U$$

POTENZIALE CINETICA INTERNA
 mgh $\frac{1}{2}mv^2$

POSSIAMO VALUTARE ΔE

QUELLA CHE INTERESSA DI + IN TD

1) 1 kg H₂O $R = 100 \text{ m}$

$$\Delta E = \Delta \phi = mgh = 980 \text{ J} \approx 1 \text{ kJ}$$

2) 1 kg H₂O $v_0 = 0 \text{ m/s}$ $v = 100 \text{ m/s}$

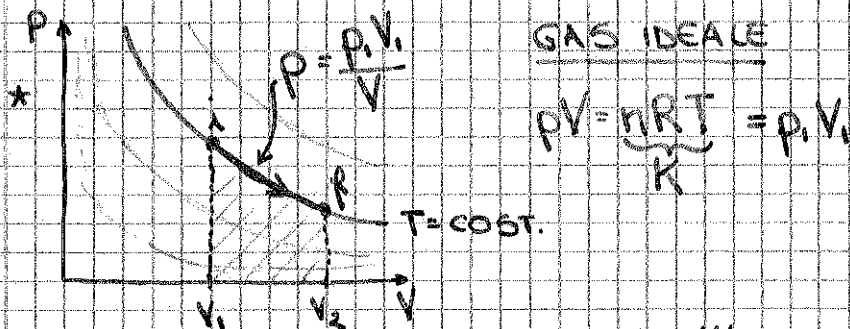
$$\Delta E = \Delta K = \frac{1}{2} m (v^2 - v_0^2) = \frac{100^2}{2} = 5000 \text{ J} = 5 \text{ kJ}$$

3) 1 kg H₂O $20^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$

$$\Delta E = \Delta U = m c_v \Delta T = 1 \text{ kg} \cdot 4200 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \cdot 10 \text{ K} = 42 \text{ kJ}$$

EFFETTO ΔU MOLTO + RILEVANTE DI $\Delta K, \Delta \phi$

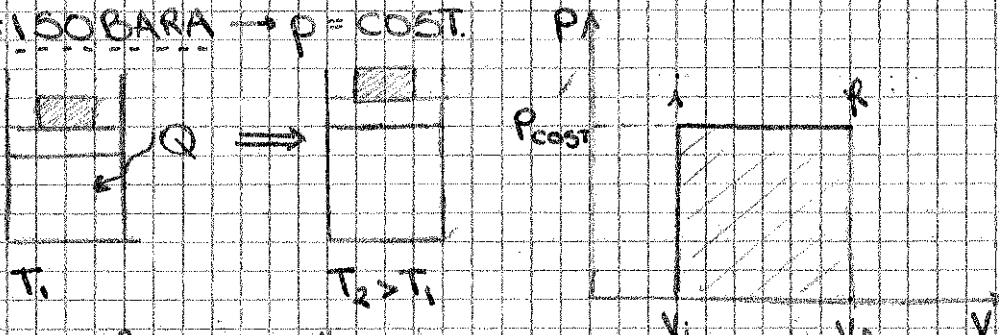
SPESSE TRASCURABILI



$$e = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{p_1 V_1}{V} dV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

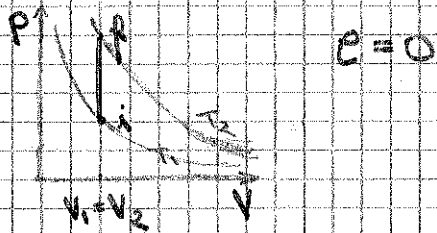
ESPANSIONE ISOTERMA

* ISOBARA $\rightarrow p = \text{COST.}$



$$e = \int_1^2 p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p (V_2 - V_1)$$

* ISOCORA $\rightarrow V = \text{COST.}$



* POLITROPICA $\rightarrow pV^k = \text{COST.}$ $p_1 V_1^k = p V^k$

$$e = \int p dV = \int \frac{p_1 V_1^k}{V^k} dV = p_1 V_1^k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^k}$$

$$e = \frac{p_1 V_1^k}{1-k} (V_2^{1-k} - V_1^{1-k})$$

$$e = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right)$$

$dq - de = dU$ SI RIESCE AD APPLICARE SOLO A TRASF. REVERSIBILI (ANCHE SE VALIDITA' GENERALE)

$H = U + pV$ ENTALPIA

SISTEMA CHIUSO, SOLO LAVORO DI VOLUME, 1 FASE, 1 COMP

a) p COST. $\Rightarrow q_p - e_p = U_f - U_i$

$e_p = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1)$

$q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$

$q_p = \Delta H = c_p dT$

b) V COST $\Rightarrow q_v - e_v = \Delta U$

$q_v = \Delta U$

a) $H = H(T, p)$ \rightarrow FUNZ. STATO
 $c_p = c_p(T, p)$
 $dH = c_p dT$
 $p, V, [n]$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$

b) $T, V, [n]$ $dq_v = dU = c_v dT$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v$

FUNZ. STATO

$c_p - c_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

$H = U + pV$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$$E_{SUP} = \int_{V_1}^0 p dV = p_1 \int_{V_1}^0 dV = p_1 V_1$$

$$E_{INF} = \int_0^{V_2} p dV = p_2 \int_0^{V_2} dV = p_2 V_2$$

$$q - e = U_2 - U_1 \quad U_2 + p_2 V_2 - (U_1 + p_1 V_1) = 0$$

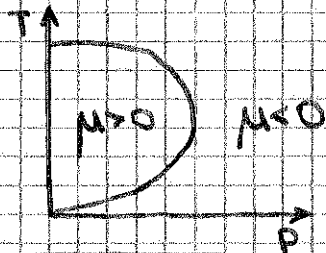
$$H_2 = H_1 \quad \text{ISOENTALPICA}$$

$$\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} \approx \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{JT} \quad \text{COEFF. DI JOULE-THOMSON}$$

QUASI SEMPRE POSITIVO

SE FACCIAMO AUMENTARE VOLUME, IL SIST. SI RAFFREDDA

IN CONDIZ. AMBIENTE



$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu_{JT} C_p$$

PASSAGGI DI STATO



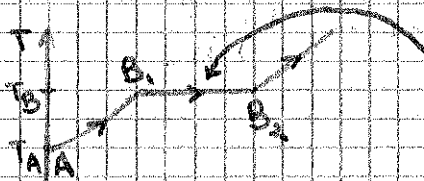
p = cost.

q

H₂O

$$q_p = C_p^s dT$$

$$q_p = C_p^e dT$$



CALORE LATENTE DI FUSIONE

$$q_{fus} - e_{fus} = U_{liq} - U_{sol}$$

$$q = q \cdot \tau$$

$$e_{fus} = \int p dV = p \int dV = p(V_{liq} - V_{sol})$$

$$q_{fus} = (U_{liq} - pV_{liq}) - (U_{sol} + pV_{sol}) = H_{liq} - H_{sol}$$

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

ENERGIA INTERNA MOLECOLARE

$$U = U_{\text{STRUT. ELETT.}} + U_{\text{TRAZ.}} + U_{\text{ROTAZ.}} + U_{\text{VIBR.}} + U_{\text{INTERAZ.}}$$

$$U_{\text{TRASL., m}} = \frac{3}{2} RT \quad \rightarrow \text{SEMPRE}$$

$$\begin{array}{l}
 U_{\text{ROT., m}} = RT \quad \text{X MOLECOLE LINEARI} \\
 \frac{3}{2} RT \quad \text{NON LINEARI} \\
 0 \quad \text{MONOATOMICHE}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} U_{\text{ROT., m}} \\ \frac{3}{2} RT \\ 0 \end{array}} \right\} \text{DA POCCHI KELVIN}$$

$$U_{\text{VIBR., m}} = f(T)$$

GAS MONOATOMICI
BASSA p $\rightarrow U_m = \text{COST} + \frac{3}{2} RT$

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3}{2} R$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3}$$

GAS BIATOMICO
BASSA p $\rightarrow U_m = \text{COST} + \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT$

$$C_{v,m} = \frac{5}{2} R$$

$$C_{p,m} = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mole}$$

ESERCIZIO

$e = ?$ 5 mole ARIA $\left\{ \begin{array}{l} p_1 = 0,2 \text{ atm} \\ T_1 = 20^\circ\text{C} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} p_2 = 2,0 \text{ atm} \\ T_2 = 20^\circ\text{C} \end{array} \right.$
 $q = ?$ $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$

a) COMPRESSIONE ISOTERMA REVERSIBILE

b) RISCALDAM. ISOCORO + RAFFR. ISOBARO (REV.)

c) COMPRESSIONE ADIABATICA + RAFFR. ISOBARO (REV.)

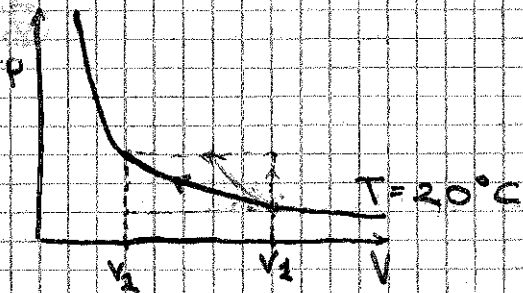
a) $q - e = \Delta U$ $\Delta U = 0$ $q = e$

$e = \int_1^2 p dV = p_1 V_1 \int \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

$p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow V_2 = p_1 V_1 / p_2 \Rightarrow V_2 = 60,065 \text{ l} = 0,06 \text{ m}^3$

$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{5 \cdot 0,082 \cdot 293}{0,5} = 600,65 \text{ l} = 0,6 \text{ m}^3$

$e = 0,6 \cdot 0,2 \cdot 10^5 \cdot 1,0132 \ln 0,1 = -28,0 \text{ KJ} = q$

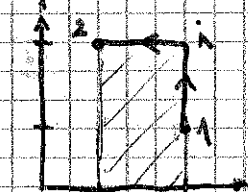


b) $q_1 + q_2 - (e_1 + e_2) = \Delta U = 0$

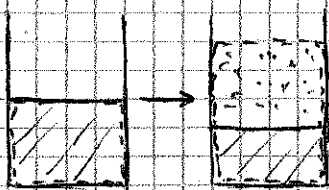
$e_v = \int p dV = 0 \text{ J}$ $e_r = \int p dV = p_2 (V_2 - V_1)$

$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ $= -1,08 \cdot 10^5 \text{ J}$

$q - e = 0 \Rightarrow q = e = e_v + e_r = -1,08 \cdot 10^5 \text{ J}$



$e = \text{AREA SOTTESA}$



$$q - e = U_f - U_i$$

$$q = E \cdot I \cdot \Delta t = 1800 \text{ J}$$

$$e = \int p \, dV = p_{\text{atm}} (V_f - V_i)$$

$$q = U_f - U_i + p (V_f - V_i) = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

$$q = \Delta H = n_{\text{ev}} (H_{n,v} - H_{n,e}) = \frac{n_{\text{ev}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (\Delta H_{m,\text{ev}})$$

$$\Delta H_{m,\text{ev}} = 40,6 \text{ KJ/moe}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{m,\text{ev}} &= U_{m,v} - U_{m,e} = (H_{m,v} - pV_{m,v}) - (H - pV_{m,e}) \\ &= \Delta H_{m,\text{ev}} - p(V_{m,v} - V_{m,e}) \end{aligned}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_e = V_{m,e} = \frac{1}{\rho_e} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta U = \Delta H_{m,\text{ev}} - p M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_e} \right) = 37,3 \text{ KJ/moe}$$

ESERCIZIO

ΔH PER RISCALDAM. A p_{atm}

1 moe H_2O DA GHIACCIO A -5°C A VAPORE A $+105^\circ\text{C}$

$$C_{p,m}^s = 37,7 \text{ J/moeK}$$

$$\Delta H_{f,m} = 1,436 \text{ Kcae/moe}$$

$$C_{p,m}^e = 75,3 \text{ "}$$

$$\Delta H_{\text{ev},m} = 9,717 \text{ "}$$

$$C_{p,m}^v = 37,7 \text{ "}$$

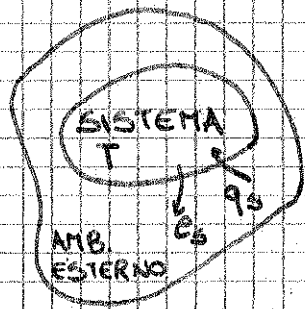
$$4,184 \text{ KJ/moe}$$

$$\Delta H_m^s = C_{p,m}^s (0 - -5) =$$

$$\Delta H_m^e = C_{p,m}^e (100 - 0) =$$

$$\Delta H_m^v = C_{p,m}^v (105 - 100) =$$

$$\Delta H_m^{\text{TOT}} = \Delta H_m^s + \Delta H_{f,m} + \Delta H_m^e + \Delta H_{\text{ev},m} + \Delta H_m^v = 56,570 \text{ KJ}$$



$$\begin{cases} q_s - e_s = \Delta U_s \\ q_a - e_a = \Delta U_a \end{cases} \Rightarrow (q_s - q_a) - (e_s - e_a) = \Delta U_s + \Delta U_a$$

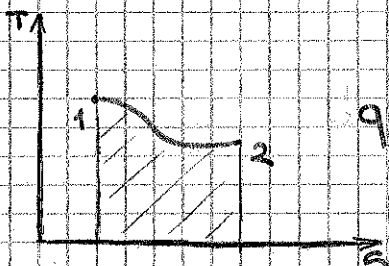
$$\begin{cases} q_a = -q_s \\ e_a = -e_s \end{cases}$$

$\Delta U_{UNIV.} = \Delta U_s + \Delta U_a = 0$ SI CONSERVA

$\Delta S_s = \frac{q_s}{T} + S_{i,s} \rightarrow \Delta S_{UNIV.} = \Delta S_s + \Delta S_a = S_{i,s} + S_{i,a} \geq 0$

$\Delta S_a = \frac{q_a}{T} + S_{i,a}$ NON SI CONSERVA

TRASF. REVERS.



$dq_{rev} = T ds$
 $q = \int_1^2 T ds$

$de = p dV$
 $= E dQ$
 $= F dx$
 $= \gamma dA$

VARIABILE INTENSIVA X
 d(VARIABILE ESTENSIVA)

$dq_{REV} - de_{REV} = dU$

TRASF. IRREVERS.

$dq - de = dU$

$ds = \frac{dq}{T} + S_g$

$dq = T ds - T ds_g$

$dq = dq_{REV} - T ds_g = dU + de_{REV} - T ds_g$

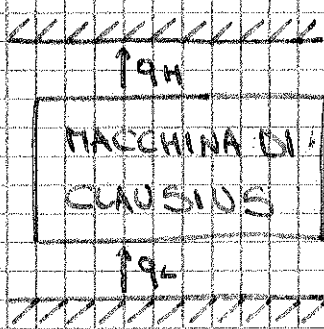
$dU + de_{REV} - de - T ds_g = dU$

$de = de_{REV} - T ds_g$
 ≥ 0

LAVORO DI UNA TRASF. IRREV.
 E' SEMPRE MINORE DEL
 LAVORO REV.

$de = de_{REV} - dE_{DISS}$

ENERGIA DISSIPATA



$T_H > T_L$

$e = 0$

1° PRINC.

$q_L - q_H = 0$

$q - e = 0$

$q_L = q_H$

$\Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g \leftarrow 2^\circ \text{ PRINC.}$

TORNATO ALLO STATO INIZIALE

$\frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H} + S_g = 0$

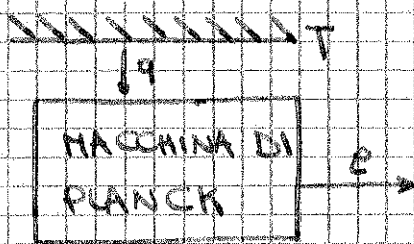
$\frac{q_L}{T_L} - \frac{q_L}{T_H} + S_g = 0 \rightarrow S_g = q_L \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right) < 0$

IMPOSSIBILE

NON È MACCHINA DI CLAUDIUS

KELVIN-PLANCK

NON È POSSIBILE COSTRUIRE UN OPERANTE IN CONDIZIONI CICLICHE IL CUI UNICO EFFETTO È PRODURRE LAVORO ASSORBENDO CALORE DA UNA SOLA SORGENTE



I) $q - e = 0 \quad q = e$

II) $\Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g$

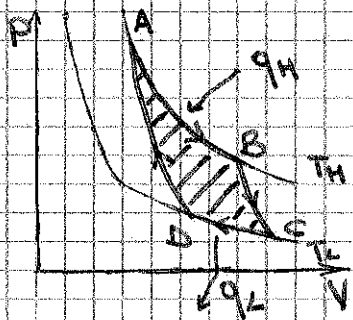
$0 = \frac{q}{T} + S_g \Rightarrow S_g = -\frac{q}{T} < 0$

NON PUÒ È MACCHINA DI PLANCK ← IMPOSSIBILE

NON POSSIAMO CONVERTIRE COMPLETAMENTE q IN e (SI PRODUCE ANCHE q)

SI PUÒ INVECE PRODURRE q, CONVERTENDO TUTTO IL e IN q

LAVORO + PREGIATO DEL CALORE



$$\textcircled{1} \quad e_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_H = e_{AB} \quad (q_{AB} - e_{AB} = \Delta U = 0)$$

$$\textcircled{2} \quad q_{BC} = 0$$

$$q_{BC} - e_{BC} = \Delta U_{BC} = n C_{v,n} (T_L - T_H)$$

$$e_{BC} = -n C_{v,n} (T_L - T_H)$$

$$e_{CD} = \int_C^D p dV = nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} \quad \textcircled{3}$$

$$q_{CD} = e_{CD}$$

$$e_{DA} = -n C_{v,n} (T_H - T_L) \quad \textcircled{4}$$

$$q_{DA} = 0$$

$$e = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_L \ln \frac{V_C}{V_D} = q_H - q_L$$

$$p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma \quad \text{ADIABATICA REV.}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \quad T_A = T_B = T_H$$

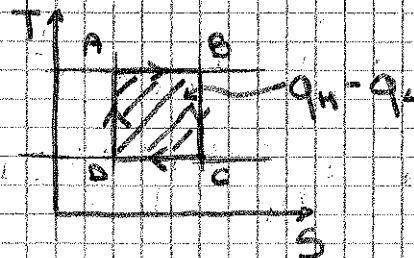
$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \quad T_C = T_D = T_L$$

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

$$e = nR \left(\ln \frac{V_B}{V_A}\right) (T_H - T_L)$$

$$q_H = nR \left(\ln \frac{V_B}{V_A}\right) T_H$$

$$\eta = \frac{e}{q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g = 0$$

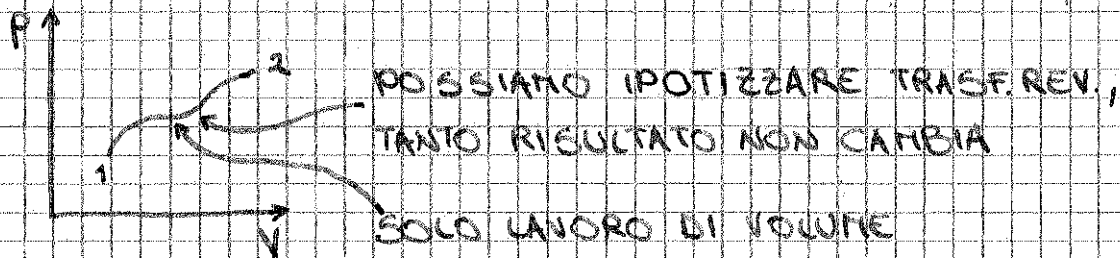
$$\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}$$

4) TRASFORMAZIONE DI FASE (T, p COSTANTE)

$$\Delta S = \frac{q_{TR}}{T_{TR}} + \overset{\text{REV}}{\underset{\text{O}}{\Delta S}} \quad \Delta H = q_{TR}$$

$$\Delta S_{TR} = \frac{\Delta H_{TR}}{T_{TR}}$$

5) TRASF. GENERICA PER GAS PERFETTO



$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g \Rightarrow dq = T dS$$

$$dq - de = du$$

$$T dS - p dV = du \Rightarrow dS = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dV$$

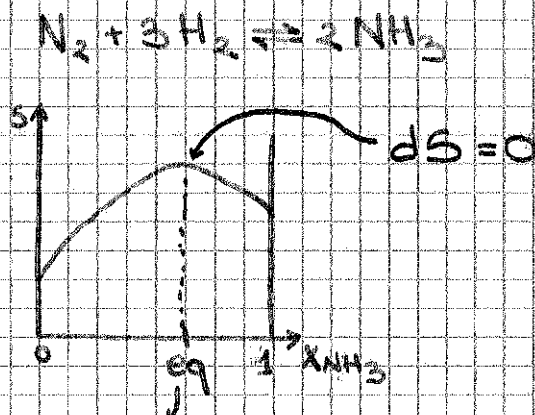
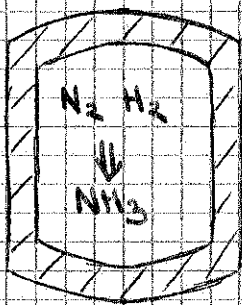
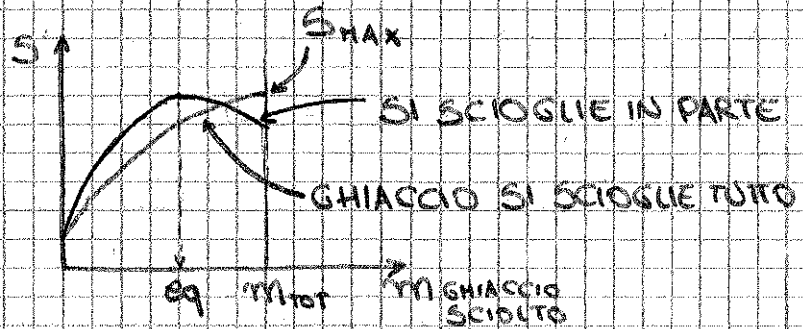
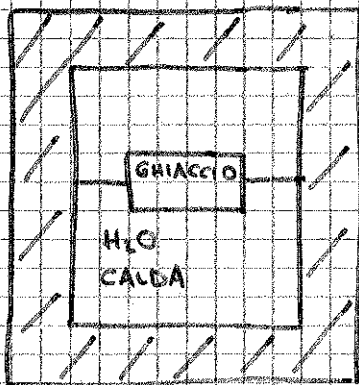
$$\frac{du}{dT} = c_v \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = \frac{1}{T} c_v dT + \frac{nRT}{TV} dV$$

$$dS = c_v(T) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{SE } c_v \text{ COST}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \approx c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ENTROPIA AUMENTA QUANDO AUMENTA T E QUANDO AUMENTA V



NON SI VA OLTRE SENNO' SI CONTRADDICE IL PRINC. TD, PER CUI $dS \geq 0$

* SISTEMA ISOLATO $S \rightarrow MAX$

* SIST. CHIUSO A T, V COSTANTE IN GRADO DI COMPIERE SOLO LAVORO DI VOLUME

$$dq - d\epsilon = dU$$

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g \Rightarrow dq = T dS + T dS_g$$

$$T dS - T dS_g = dU$$

$$T dS_g = -(dU - T dS) \geq 0$$

$$T \int_1^2 dS_g = -(\int_1^2 dU - T \int_1^2 dS)$$

$$T S_g = -(\Delta U - T \Delta S)$$

$$T dS - T dS_g - de_u = dU$$

$$de_u = -(dU - T dS) - T dS_g = -dA - \underbrace{T dS_g}_{de_{diss}}$$

$$de_u = -dA - de_{diss}$$

$$e_u = -\Delta A - e_{diss}$$

$$e_{u,REV} = -\Delta A \rightarrow \text{MAX LAVORO OTTENIBILE CON } T, V \text{ COST.}$$

$$e_{u,IRR} = (-\Delta A) - e_{diss}$$

* SIST. CHIUSO A T, p COST.

$$dq - de_u - p dV = dU$$

$$de_u = -(dU + p dV - T dS) - de_{diss} = -dG - de_{diss}$$

$$e_u = (-\Delta G) - e_{diss}$$

$$-\Delta G \rightarrow \text{MAX LAVORO OTTENIBILE CON } T, p \text{ COST. (SIST. CHIUSO)}$$

VARIABILI DI STATO

p, V, T, U, H, S, A, G

ΔU FISICA U CONVENZIONALE

ΔH = H FISSATA CONVENZIONE U, H DETERMINATA

ΔS = S CONVENZIONALE

ΔG_T = (T COST) G LEGATA A 2 CONVENZIONI (H; S)

$\Delta G = \Delta H - T_2 \Delta S_2 + T_1 \Delta S_1$, NON FISICO SE T VARIA

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Delta p \rightarrow 0} = e_{irr} \frac{G(p_2, T) - G(p_1, T)}{p_2 - p_1} \rightarrow \text{FISICA}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = e_{irr} \frac{G(T_2, p) - G(T_1, p)}{T_2 - T_1} \rightarrow \text{CONVENZIONALE}$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dA = -SdT - pdV \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases}$$

RELAZIONI DI GIBBS

↓
TRASF. REV, SOLO LAVORO VOLUME,
COMPOSIZ. COST.

$$*dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

$$*dH(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

$$*dA(T, V) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$*dG(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dV}\right)_T - p \left(\frac{dV}{dV}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$dU = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V} = p$$

$$dU = c_v dT + \underbrace{[p - p]}_0 dV$$

0 → SOLO SE GAS PERFETTO

X SOLIDI:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \frac{1/V \left(\partial V/\partial T\right)_p}{-1/V \left(\partial V/\partial p\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

$$dU = c_v dT + \left[T \frac{\alpha}{\kappa} - p \right] dV$$

*H(T, p)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_p + V \left(\frac{dp}{dT}\right)_T$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \end{aligned}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = V_m \frac{T \alpha^2}{\kappa} = \frac{M T \alpha^2}{\rho \kappa} = 49,6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

X GAS / LIQUIDI $C_p \neq C_v$

X H₂O $C_p \neq C_v$

EFFETTO DELLA PRESSIONE

GAS PERFETTI:

{ NESSUN EFFETTO SU H, U
 { EFFETTO IMPORTANTE SU S (G, A)

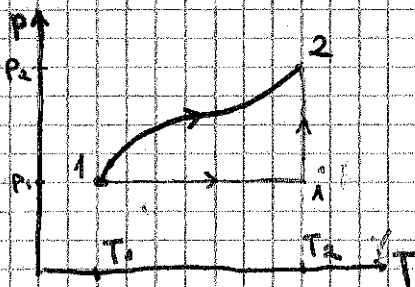
GAS REALI

{ EFFETTO H, U SOLO p ELEVATE
 { EFFETTO SU S SEMPRE IMPORTANTE

FASI CONDENSATE (C, S)

{ EFFETTO SU H, U TRASCURABILE
 { EFFETTO SU S TRASCURABILE

VARIAZ. ENTROPIA



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^{1'} dS + \int_{1'}^2 dS$$

$$\int_1^{1'} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dp \quad p = \text{const.}$$

$$\int_{1'}^2 dS = \int_{P_1}^{P_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dp \quad T = \text{const.}$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dp$$

(P = P₁) (T = T₂)

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial G_{v,m}}{\partial T} \right)_p = -S_{v,m}$$

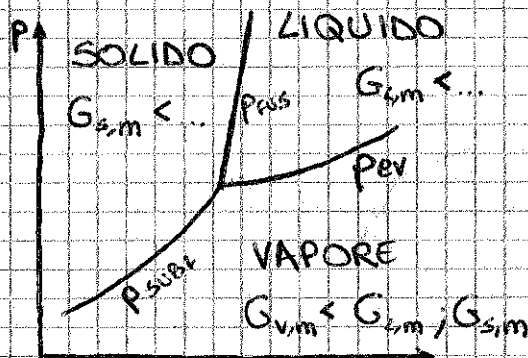
$$\left(\frac{\partial G_{v,m}}{\partial p} \right)_T = -V_{v,m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{v,m} - S_{l,m}}{V_{v,m} - V_{l,m}} = \frac{\Delta S_{m,ev}}{\Delta V_{m,ev}} = \frac{\Delta H_{m,ev}}{T \Delta V_{m,ev}}$$

$$\Delta S_{m,ev} = \frac{\Delta H_{m,ev}}{T}$$

$$\frac{dp_{ev}}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T \Delta V_{ev}}$$

EQ. CLAPEYRON



$$\Delta V_{ev} = V_{v,m} - V_{l,m} \approx V_{v,m} \approx \frac{RT}{p_{ev}}$$

TRASCURRO V_l

GAS PERFETTO POICHE' T BASSE

$$\frac{1}{p_{ev}} \frac{dp_{ev}}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p_{ev}}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

CLAUSIUS-CLAPEYRON

a) $p_{ev}(T) \Rightarrow \Delta H_{ev}$

b) $\Delta H_{ev} \Rightarrow p_{ev}(T)$

$$q_{FUS} = \Delta h_{FUS} \cdot m_{GHIACCIO} = 80 \cdot 5 = 400 \text{ cal}$$

$$h_i = m_{i,s} h_{i,s} + m_{i,l} h_{i,l}$$

PRENDIAMO COME STATO
DI RIFERIMENTO IL GHIACCIO
A 0°C

$$h_R = (m_{i,s} + m_{i,l}) h_{R,L}$$

$$h_L(T) = h_s(0^\circ\text{C}) + h_{FUS} + \Delta h_L$$

$$h_{RIF} = h_{GHIACCIO} = 0 = h_{i,s}$$

$$= \int_0^T c_{p,L} dT + \Delta h_{FUS}$$

$$= h_{RIF} + \Delta h_{FUS} + c_{p,L} (T - T_0)$$

$$h_{i,l} = h_{RIF} + \Delta h_{FUS} + c_{p,L} (T_{i,l} - T_{FUS})$$

$$h_{R,L} = h_{RIF} + \Delta h_{FUS} + c_{p,L} (T_{R,L} - T_{FUS})$$

$$(m_{i,s} + m_{i,l}) [h_{RIF} + \Delta h_{FUS} + c_{p,L} (T_R - T_{FUS})] +$$

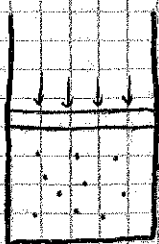
$$- m_{i,s} h_{RIF} - m_{i,l} [h_{RIF} + \Delta h_{FUS} + c_{p,L} (T_{i,l} - T_{FUS})] = 0$$

$$(m_{i,s} + m_{i,l}) c_{p,L} (T_R - T_{FUS}) = \Delta h_{FUS} (-m_{i,s} + m_{i,l} - m_{i,l}) +$$

$$+ m_{i,l} c_{p,L} (T_{i,l} - T_{FUS})$$

$$\underbrace{T_R - T_{FUS}}_{T \text{ (}^\circ\text{C)}} = \frac{m_{i,l}}{m_{i,l} + m_{i,s}} \underbrace{(T_{i,l} - T_{FUS})}_{T_i \text{ (}^\circ\text{C)}} - \frac{m_{i,s}}{m_{i,l} + m_{i,s}} \Delta h_{FUS}$$

ESERCIZIO



1 kg N₂

T_i = 125 K

V_f = 2 V_i

p = const.

p = 35 bar

c_p = 1,04 J/gK

GAS IDEALE

{ q = ?
T_f = ?

$$pV_i = nRT_i$$

$$pV_f = nRT_f$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{V_i}{V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

$$T_f = 2 T_i = 250 \text{ K}$$

$$q - e = \Delta U = q - p \Delta V \rightarrow q = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} m c_{p,m} dT$$

$$= m c_p (T_f - T_i)$$

$$= 160400 \text{ J}$$

$$q = \Delta H = m \Delta h = m (h_{FIN} - h_i) = 1 (315 - 240) = 75 \text{ KJ}$$

ESERCIZIO

ΔH E ΔS PER PASSAGGIO DI 1 kg DI H₂O DA

SOLIDO -10°C

LIQUIDO +25°C

p = 1 atm

$C_{p,s} = 0,494 \text{ kcal/gK}$

$C_{p,l} = 1,000$

$\Delta h_{FUS} = 79,69 \text{ kcal/g A } 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H = H_f - H_i = m (C_{p,l} (25^\circ - 0^\circ) + h_{FUS} + C_{p,s} (0^\circ - (-10^\circ)))$$

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT = 109,6 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S = \int \frac{m C_{p,s} dT}{T} + \frac{m \Delta h_{FUS}}{T} + \int \frac{m C_{p,l} dT}{T} \leftarrow T \text{ IN K}$$

$$= m C_{p,s} \ln \frac{273}{263} + m \frac{\Delta h_{FUS}}{273} + m C_{p,l} \ln \frac{298}{273}$$

$$= 0,398 \text{ Kcal/K}$$

ESERCIZIO

ΔU GAS IDEALE

ΔH

ΔS

ΔG

1 atm

25°C

1 e

→ 25°C

10°C

$\Delta U = 0$ ← TRASF. ISOTERNA

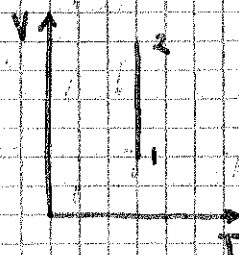
$$n = \frac{pV}{RT} = 0,041 \text{ mol}$$

$p_1 V_1 = p_2 V_2 \rightarrow p_f = 0,1 \text{ atm}$

$H = U + pV \quad dH = dU + p dV + V dp$

$\Delta H = 0$

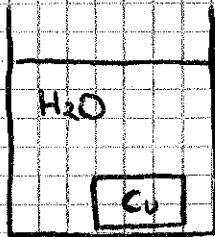
$$dS = \frac{C_v}{T} dT - \frac{p}{T} dV$$



$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{C_v(T_A - T_D) - C_v(T_C - T_B)}{C_v(T_A - T_D)}$$

$$= \frac{(T_B \beta^{\gamma-1} - T_C \beta^{\gamma-1}) - (T_C - T_B)}{(T_B - T_C) \beta^{\gamma-1}} = \frac{\beta^{\gamma-1} - 1}{\beta^{\gamma-1}}$$

ESERCIZIO



Cu 5 Kg 75°C q=0

H2O 12 Kg 5°C

Cp,Cu = 0,5 J/gK Tf = ?

Cp,H2O = 4,2 J/gK Sg = ?

$q_0 = \Delta H = 0 = H_f - H_i$ $H_f = H_i$ $\Delta H_a + \Delta H_{Cu} = 0$

$h_{RF} \text{ A } 0^\circ\text{C}$ $m_a C_{p,a} (T_f - T_{i,a}) + m_{Cu} C_{p,Cu} (T_f - T_{i,Cu}) = 0$

$m_a C_{p,a} (5^\circ - 0^\circ) + m_{Cu} C_{p,Cu} (75^\circ - 0^\circ) = m_{TOT} h_f$
 $= (m_a C_{p,a} + m_{Cu} C_{p,Cu}) \Delta T$

$T_f = \frac{m_a C_{p,a} \cdot 5 + m_{Cu} C_{p,Cu} \cdot 75}{m_a C_{p,a} + m_{Cu} C_{p,Cu}}$ $\rightarrow 0^\circ\text{C}$

$= 281,5 \text{ K} = 8,3^\circ\text{C}$

$dS = \frac{dq}{T} + dS_g \Rightarrow \Delta S = S_g = S_f - S_i = \Delta S_a + \Delta S_{Cu}$

$S_g = \int_{T_{i,a}}^{T_f} \frac{C_{p,a} dT}{T} \cdot m_a + m_{Cu} \int_{T_{i,Cu}}^{T_f} \frac{C_{p,Cu} dT}{T}$

$= m_a C_{p,a} \ln\left(\frac{T_f}{T_{i,a}}\right) + m_{Cu} C_{p,Cu} \ln\left(\frac{T_f}{T_{i,Cu}}\right) = 64,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

ESERCIZIO

TENSIONE DI VAPORE Hg

$e_{np} = 24,45 - \frac{7663}{T} + 0,848 \ln T$

mmHg $\frac{1}{K}$

$\Delta H_{m, ev}$ A 300 K Hg GAS PERFETTO

GRADO REVERSIBILITA' DIPENDE DA VELOCITA' TRASFORMAZ.

$$H = U + PV \leftarrow \text{ENTALPIA}$$

$$Q = \Delta H \text{ SE } P = \text{COST.} \leftarrow \text{CALORE TRASFORMAZ.}$$

CALORE DI REAZIONE

TONALITA' TERMICA DI REAZIONE = QUANTITA' DI CALORE CHE SI SVILUPPA / VIENE ASSORBITO PER LA TRASFORMAZ. COMPLETA (DELLE SOST. REAGENTI) A VOLUME COSTANTE OPPURE A PRESSIONE COSTANTE AD UNA CERTA TEMPERATURA PER UNA TRASF. COMPLETAMENTE IRREVERS.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$C_p - C_v = \alpha V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad C_p - C_v = R \text{ X GAS IDEALI}$$

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_v dT$$

$$H = H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT$$

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + \dots \quad \sum m_i A_i = \sum n_i B_i$$

$$U_A = \sum m_i U_{A_i} \quad \Delta H = \sum n_i H_{B_i} - \sum m_i H_{A_i} = \sum \nu_i H_i$$

$$E z F = -\Delta H - T z F \left(- \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$E = - \left(\frac{\Delta H}{z F} - T \frac{\partial E}{\partial T} \right) \rightarrow \text{USATO X RICAVARE } \Delta H$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = z F \frac{\partial E}{\partial T}$$

↑
MISURE E, $\partial E / \partial T$
MOLTO PRECISE

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}$$

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + T f(p)$$

↓
COSTANTE DI INTEGRAZIONE

$$\left[\frac{\partial (G_i / T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{H_i}{T^2}$$

FUNZIONI DI STATO

U, H, S, A, G

A (1) B (2) $U_2 - U_1 = \Delta U = U_B - U_A$



$$\Delta U = U_{CO_2} - U_C - U_{O_2}$$



i: 1 10 / $U_i = U_C + 10 U_{O_2}$

f: / 9 1 $U_f = U_{CO_2} + 9 U_{O_2}$

SE $T_i = T_f \rightarrow \Delta U = U_{CO_2} - U_C - U_{O_2}$

SE IN CONDIZ. ADIABATICHE, \checkmark COSTANTE

POICHE' REAZ. ESOTERMICA $\hookrightarrow Q = Z = \Delta U = 0$

$\hookrightarrow T_f > T_i$

POTENZIALE CHIMICO

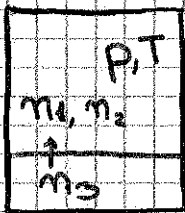
GRANDEZZA INTENSIVA

PROVOCA UN TRASFERIMENTO DI MATERIA

$dU = TdS - PdV$ SI APPLICA AD UN PROCESSO REV. IN UN SIST. CHIUSO

VARIATIONE DI COMPOSIZIONE ← SIST. NON CHIUSO
 SI PUÒ PERO' VARIARE LA COMPOSIZIONE IN MANIERA REV. (CONDIZ. EQUILIBRIO)
 ↳ REAZ. CHIMICA / TRASFORMAZ. FASE

* SIST. CHIUSO BIFASICO → CAMBIAM. DI FASE



TRASFERIM. DI MATERIA TRA 2 FASI

SE CONSIDERIAMO UNA SINGOLA FASE:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

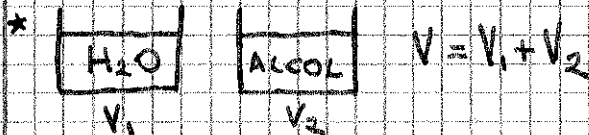
$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ ← POTENZIALE CHIMICO DELLA SPECIE i

$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ ← TENGO COSTANTI GLI ALTRI COMPONENTI

ES: FACCIAMO VARIARE INFINITESIMAMENTE IL COMPONENTE 1 E TENGO COSTANTI GLI ALTRI

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots$$

$G = G(T, P, n_1, \dots, n_k)$



REAZ. CHIMICHE ALL'EQUILIBRIO



$$-a = \nu_1 \quad -b = \nu_2 \quad e = \nu_m \quad f = \nu_{m+1}$$

GRADO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE

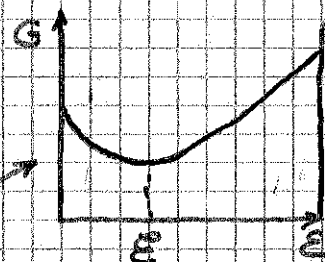
$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \quad \Delta n_i = n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi$$

$$\sum_i \sum_a \nu_i n_i^a d n_i^a = \sum_i \nu_i d n_i = 0 \quad d n_i = \nu_i d \xi$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$dG_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i d \xi$$

$$\frac{dG}{d \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \leftarrow T, P \text{ COST.}$$



GRADO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE ALL'EQUILIBRIO

SISTEMI "QUASI PERFETTI"

* PER I GAS VALE L'EQUAZ. DI STATO $PV = nRT$

* PER FASI CONDENSATE (LIQUIDI, SOLIDI) SONO NULLI SIA FANORE COMPRESSIBILITA' (K), SIA COEFF. DI DILATAZ. (alpha)

* PER LE MISCELE, GRANDEZZE MOLARI PARZIALI COINCIDONO CON GRANDEZZE MOLARI

$$* C_p = C_p(T) \quad C_v = C_v(T)$$

$$\bar{V}_i = \nu_i \quad \mu_i = G_i \quad C = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + \dots = \sum_0^m C_n T^n$$

IPOTESI DRASTICHE X SEMPLIFICARE CALCOLO

$$H = H_0 + \int C_p(T) dT$$

$$dS = \left(\frac{dS}{dP} \right) dP + \left(\frac{dS}{dT} \right) dT$$

$$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dP$$

$$H_2 = H_1 + \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 (N - TV\alpha) dP$$

COSTANTE DI EQUILIBRIO

EQUAZ. DELL'ISOCORA DI VANT'HOFF → NO V COST.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \leftarrow \text{SIMILE A EQ. CLAPEYRON}$$

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad \downarrow \text{SE UNA SOLA SPECIE GASEOSA } K_p = P_i$$

SE H COST.

$$\ln \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

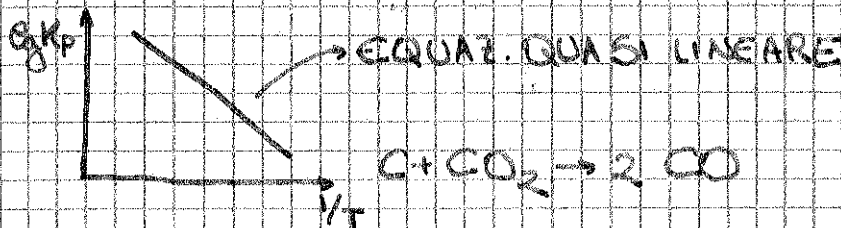
$$\Delta G = -T \left(\frac{\Delta H}{T^2} dT + T R(P) \right)$$

$$\frac{d(\Delta G_0/T)}{dT} = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad \Delta G_0 = -RT \ln(K_p)$$

$$\frac{\Delta G_0}{T} = -R \ln(K_p)$$

$$Q_p = \Delta H = -R \frac{\Delta(\ln K_p)}{\Delta(1/T)}$$

K_p CRESCE / DECRESCA AL VARIARE DI T (MONOTONO)
IN BASE AL SEGNO DI ΔH



$$\begin{aligned} \Delta n_{Kp} &= \sum V_i \Delta n_{y_i} + \sum V_j \Delta n_P \\ &= \sum V_i \Delta n_{C_i} + \sum V_j \Delta n_{RT} \end{aligned}$$

$$\Delta n_{Kp} = \Delta n_{Ky} + \sum V_j \Delta n_P$$

$$\Delta n_{Kp} = \Delta n_{Kc} + \sum V_j \Delta n_{RT}$$

$$K_p = K_y P^{\sum V_j} \quad K_p = K_c (RT)^{\sum V_j}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_y}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \sum_i V_{g_i} \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} = 0 = \frac{\partial \ln K_y}{\partial P} + \sum_i V_{g_i} \frac{1}{P} \leftarrow K_p \text{ FUNZ. DELLA SOLA } T$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T = - \frac{\sum_i V_{g_i}}{P}$$

PRINCIPIO DI LE CHATELIER (EQUILIBRIO MOBILE)
 SE SIST. ALL'EQ. VIENE PERTURBATO, ESSO RAGGIUNGE UN NUOVO EQUILIBRIO CHE TENDE AD ANNULLARE L'EFFETTO DELLA PERTURBAZIONE

INFLUENZA T $\frac{dK_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

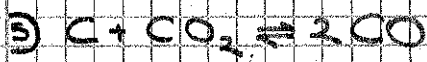
INFLUENZA P $\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial T} \right)_T = - \frac{\sum_i V_{g_i}}{P}$

$\Delta G_{REA?}$ SI PUO' SEMPRE CALCOLARE X SISTEMI "QUASI PERFETTI"

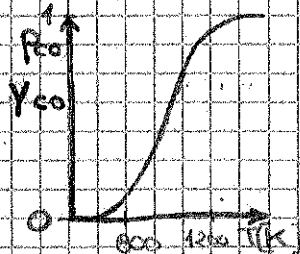
X FASI CONDENSATE EQUIL. STATO + DIFFICILE CHE X I GAS

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

EQ. DI BOUQUARD CINETICAMENTE MOLTO + VELOCE
 (STABILISCE EQ. FASE GASSOSA)
 (STABILISCE CONDIZ. RIDUZIONE)



$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$



NEL SIST. PRESENTE $N_2 \rightarrow$ CHE NON REAGISCE

C	CO_2	CO	N_2	
1	0	3,8		
$1-X$	$2X$	3,8		

$K_p = K_y P$

NON CONTA POICHE' SOLIDO

FAVORISCE LA REAZIONE, POICHE'

MIGLIORA RAPPORTO TRA y_{CO} / y_{CO_2}

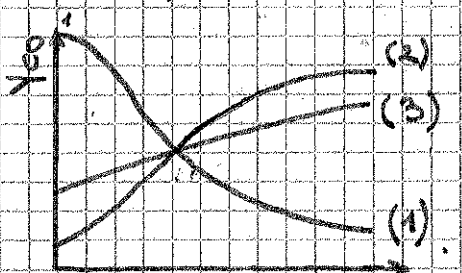
DIMINUIZ. P FAVORISCE REAZIONE (POICHE' AUMENTO V)

FA VARIARE CONDIZ. EQUILIBRIO
 E' COME DIMINUIRE P, POICHE' y_{CO} MINORE, E $P_{CO} = y_{CO} P$

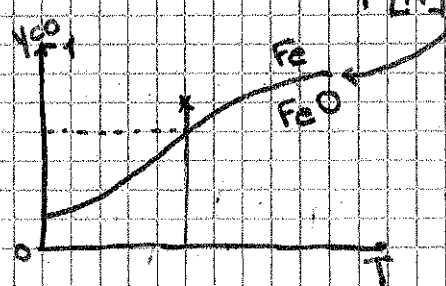
① $K_p = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO}}$

② $K_p = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO}}$

③ $K_p = \left(\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} \right)^4$



CURVA EQUILIBRIO ②



METTO y_{CO} OLTRE EQUILIBRIO, CHE COSI' SI CONSUMA E AVVIENE REAZ. VS DX
 ! $\Delta G < 0$

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

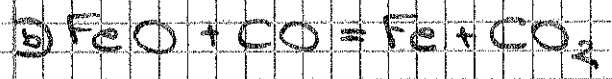
P_{O_2} SI CHIAMA TENSIONE DI OSSIGENO DELL'OSSIDO

AL VARIARE DI P_{CO} / P_{CO_2} :

I) $(P_{O_2})_2 > (P_{O_2})_1$ Fe SI OSSIDA A FeO

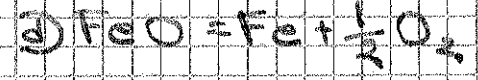
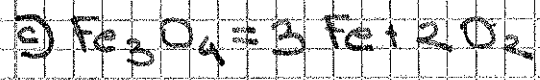
II) $(P_{O_2})_2 < (P_{O_2})_1$ FeO SI RIDUCE A Fe

III) $(P_{O_2})_2 = (P_{O_2})_1$ (1), (2) IN EQUILIBRIO



NON È UN EQUILIBRIO POICHÉ TUTTO A DX O TUTTO A SX; MA EQUILIBRIO SI OTTIENE SOLO A PUNTO INVARIANTE

È UN EQUILIBRIO VISTO DAL PUNTO DI VISTA DEI SIST. ETEROGENEI (EQUILIBRIO INVARIANTE)



IN EQUILIBRIO SOLO SE $(P_{O_2})_c = (P_{O_2})_d$
(IN PUNTO INVARIANTE) TENSIONE DI O_2 DEGLI OSSIDI =



$$(Kp)_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \rightarrow P_{O_2} = \left[\frac{1}{P_{CO} (Kp)_2} \right]^2$$

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

RESA MASSIMA DI UNA REAZIONE

VOGLIAMO AVERE + PRODOTTI POSSIBILE IN RAPPORTO AI REAGENTI INSERITI

NON È RESA REALE

SE TRASFORMAZ. NON ALL'EQUILIBRIO → REA=100%
CON TEMPO INFINITO

VELOCITÀ REAZIONE
CONDIZIONI DI EQUILIBRIO

S=0 IN UNA SPECIE STABILE

NELE APPLICAZIONI PRATICHE: → X CALCOLORE H, S



ALL'AUMENTARE DELLA TEMP.
MAGGIORI GRADI DI LIBERTÀ
IN ALCUNI TRATTI INTERFERIBILE
CON UN INTERVALLO

TABELLE H, S A 298K

$$C_p = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + \dots$$

CALCOLO S A QUALSIASI
ASI TEMPERATURA

VALE SOLO X DETERMINATI
INTERVALLI DI TEMPERATURA

$H_{m,298}^0$

ALLO STATO STANDARD

↳ P = 1 atm, o 1 bar → VARIALE PICCOLA

↳ T = 298 K → PUO' NON ESSERE SCRITTO

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = V - T \alpha V$$

SE ALL'INIZIO SOLO REAGENTI, LA RESA MASSIMA COINCIDE CON IL GRADO DI TRASFORMAZ. ALL'EQ.

SE ALL'INIZIO CI SONO GIÀ PRODOTTI RESA ≠ DA GRADO DI TRASFORMAZ.

* INFLUENZA TEMPERATURA

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

SE REAZ. ESOTERMICA ($\Delta H < 0$) K_p DIMINUISCE CON T

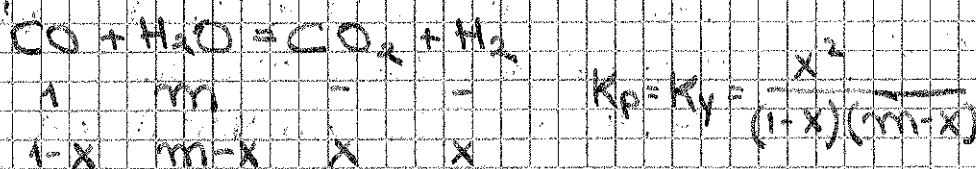
* INFLUENZA PRESSIONE

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T = - \frac{\sum \nu_i V_{g,i}}{P}$$

SE AUMENTO VOLUME $\Rightarrow K_p$ DIMINUISCE CON P

* INFLUENZA REAGENTI IN ECCESSO

↓
POICHÉ K_p FISSATO (POICHÉ T FISSATA)



x AUMENTA ALL'AUMENTARE DI m → RESA LIMITANTE SI AVVICINA A 1

↓
PERÒ m RIMANE REAGENTE IN ECCESSO

↓
SERVE POI SEPARAZIONE TRA PRODOTTI E REAG. IN ECCESSO

* INFLUENZA DI UN GAS INERTE

↓
È COME DIMINUIRE P_{tot}

x SIST. PERFETTO GAS INERTE A V COST. NON INFLUENZA

↓
AUMENTA P_{tot} → NON VARIANO ALTRE p PARZIALI

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

IN REALTA' (G_m) DIPENDE DALLA COMPOSIZIONE

IN GRAFICO NON E' UNA RETTA, MA UNA CURVA

L'EQUILIBRIO QUANDO G_{TOT} E' MINIMO

X FASI GASSOSE EFFETTO SI SENTE TANTO:

$$(G_m)_A = (G^{\circ}_m)_A + RT \ln p_A$$

$$(G_m)_B = (G^{\circ}_m)_B + RT \ln p_B$$

$$p_A = p y_A \quad p_B = p y_B$$

$$d n_i = V_i d \xi \rightarrow \text{CSI}$$

$$dG = \sum_i \mu_i d n_i = 0$$

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = \sum_i V_i \mu_i = \Delta_r G$$

$$C_p = C_0 + C_p T$$

C_0, C_p HANNO VALORI TABULATI A 298 K



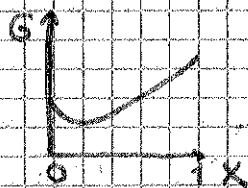
$$G_{TOT} = n_C G_C + n_{CO_2} G_{CO_2} + n_{CO} G_{CO}$$

$$n_C = n_{CO_2} = 1 - X \quad n_{CO} = 2X$$

$$G_{TOT} = n_C G_C^{\circ} + n_{CO_2} [G_{CO_2}^{\circ} + RT \ln (y_{CO_2} P)] + n_{CO} [G_{CO}^{\circ} + RT \ln (y_{CO} P)]$$

$$y_{CO_2} = \frac{1-X}{1+X}$$

$$y_{CO} = \frac{2X}{1+X}$$



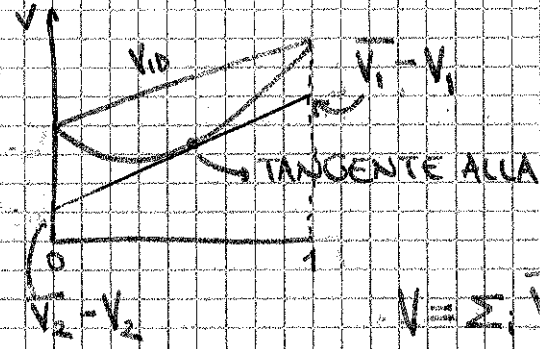
$p_i = p y_i$
 ↓
 DIPENDE DA
 COMPOSIZ. FASE
 GASSOSA
 (FRAZ. MOLARE)

© RICCO rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

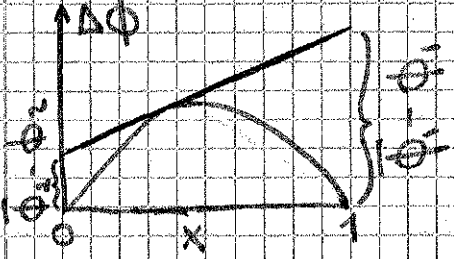
rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.



INTRODOTTE: X, POTER CALCOLARE GRANDEZZA ESTENSIVA DI UNA MISCELA, CHE DIFENDE DAL COMPOSIZIONE

$$V = \sum_i \bar{V}_i n_i$$



$$d\phi = \sum \bar{\phi}_i d n_i + \sum n_i d \bar{\phi}_i$$

$$d\phi = \sum \bar{\phi}_i d n_i \quad \sum_i d \bar{\phi}_i = 0$$

EQUAZ. DI GIBBS-DUHRETTI

X SIST. A 2 COMPONENTI

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \rightarrow \frac{d\mu_1}{d\mu_2} = - \frac{n_2}{n_1}$$

$$G = H - TS \quad \mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \bar{\phi}_i} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_p \right]_{n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{\phi}_i} \right)_p \right]_{\bar{\phi}_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \bar{V}_i$$

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

$$\Delta G = -E \cdot z \cdot F = -2,069 \cdot 2 \cdot 96500 = -399263 \text{ J}$$

N. EQUIVALENTI SCAMBIATI NUMERO FARADAY
 $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$

POTENZIALE DI ELETTRODO

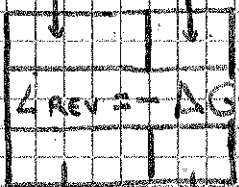
$$E/E^\circ = -2,069$$

$$TAS = T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} \cdot zF = 14607 \text{ J}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -S$$

IN USCITA ABBIAMO $L_u + E_{diss}$

$$-\Delta H \cdot \eta \quad \dot{Q}_{REV} = TAS \cdot \eta$$



$$L_{REV} = -\Delta G \cdot \eta = E \cdot I$$

$$L_u = V \cdot I \quad E_{diss} = L_{REV} - L_u = (V - E) I$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{REV} - E_{diss} = TAS \cdot \eta - (E - V) I$$

GRANDEZZE MOLARI PARZIALI

VOLUME CHE SI OTTIENE + SOMMA VOLUMI

$$V_D = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$V_{AES} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$\frac{V_{AES}}{n_1 + n_2} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

DA GRAFICO GUARDO ΔV_{mix}

$$\bar{V} = V_D - \Delta V_{mix}$$

LO GUARDO A OGNI COME TRACCIARE OG.

OPPURE POSSO GUARDARE ΔV_{mix} TOTALE DAL GRAFICO

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

MISCELE LIQUIDE

CONSIDERO COME GAS IDEALI SE SONO DILUITE
 INTERAZIONI NON TRASCURABILI POICHE' NEI LIQUIDI
 MOLECOLE VICINE, MA CONSIDERO MISCELA
 LIQUIDA IDEALE SE INTERAZIONI NON CAMBIANO
 NELLA MISCELA (= A QUELLE SE COMP. PURI)
 ↳ DISTRIBUZIONE CASUALE

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$ → MISCELE LIQUIDE IDEALI

A MISCELE LIQUIDE REALI SERVIRA' COEFF. DI
 ATTIVITA'

$\ln K_{A_i} = \sum V_i$; $\ln K_{B_i} = \sum V_i$; $\ln K_{C_i} = \sum V_i$; $\ln K_{D_i} = \sum V_i$

A SOLUZIONI DILUITE:

$X_i = \frac{n_i}{n_i + n_{sol}} \approx \frac{n_i}{n_{sol}}$

SOLUTI IN FORMA IONICA (ELETROLITI)

NON POSSO IMMAGINARE IONI DA SOLI, POICHE'
 CARICA TOT. DEVE ESSERE NEUTRA
 (SERVONO ANCHE COUNTERIONI)

$\mu_{H^+} = 0$ SE $C_{H^+} = 1$

$\mu_{H^+} = 0$ $\mu_{H_2O} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}$

PRESSIONE OSMOTICA

P_1	P_2
H_2O	H_2O
1	2

MEMBRANA SEMIPERMEABILE

LA SOLA PRESSIONE SOLUENTE, NELLA SOLUZIONE

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

LEGGE DEI QUANTI

TEMPERATURA → TENSIONE VAPORE = $P_{v, sat}$

TEMPERATURE DA $P_{v, sat}$ → SE $P_{v, sat} > P_{v, a}$

EVAPORAZIONE → SOLO DALLA SUPERFICIE

EBOLLIZIONE → CONDUCGE TUTTA LA MASSA

A LIVELLI PURI

$M_{v, a} = P_{v, a} = P_{v, sat}$ (EQUILIBRIO) → A T₀

SE $M_{v, a} = M_{v, e} = P_{v, a}$

SE IN SENSO DOWN

$M_{v, a} = M_{v, e} + R_{v, a} \times X$ → AVVIENE A UNA T > T₀

$$\frac{M_{v, a}}{T_0} = \frac{M_{v, e}}{T_0}$$

$$\frac{M_{v, a}}{T} = \frac{M_{v, e}}{T} + R_{v, a} \times X$$

$$\left(\frac{M_{v, a}}{T} - \frac{M_{v, e}}{T_0} \right) = \left(\frac{M_{v, e}}{T} - \frac{M_{v, e}}{T_0} \right) + R_{v, a} \times X$$

$$\left[\frac{M_{v, a}}{T} - \frac{M_{v, e}}{T_0} \right] = \frac{M_{v, e}}{T} \times \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right) + R_{v, a} \times X$$

$$\left(\frac{M_{v, a}}{T} - \frac{M_{v, e}}{T_0} \right) \times T_0 = R_{v, a} \times X \times T_0$$

$$\frac{M_{v, a}}{T_0} \times T_0 = R_{v, a} \times X \times T_0$$

$$\frac{M_{v, a}}{T_0} = R_{v, a} \times X$$

$$\frac{M_{v, a}}{T_0} = \frac{M_{v, e}}{T_0} + R_{v, a} \times X$$

$$\frac{M_{v, a}}{T_0} = R_{v, a} \times X$$

© SMC rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

© SMC rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

© SMC rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

USO VARIABILI RIDOTTE: RAPPORTO TRA VALORE IN QUEL MOMENTO E IL VALORE AL PUNTO CRITICO

PRESSIONE RIDOTTA $\rightarrow P_R = \frac{P}{P_{\text{PUNTO CRITICO}}}$

RICAVO EQUAZIONE UNICA CHE VALE X TUTTI I GAS:

LEGGE DEGLI STATI CORRISPONDENTI

FUGACITÀ

$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln p_i$ X GAS IDEALE

$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln P_i$ X GAS REALE

FUGACITÀ = F CHE DEDURRE CHE AVRETE GAS FORSE IDEALE X AVRETE STESSO μ_i DEL GAS REALE

$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$

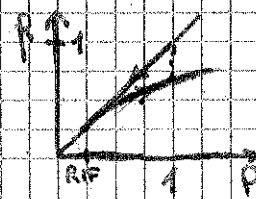
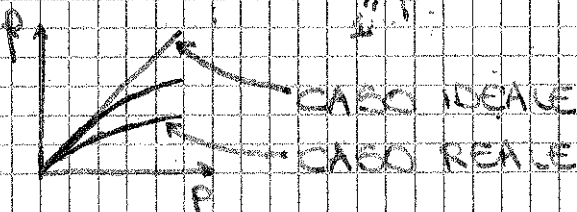
$(d\mu_i)_T = RT \ln p_i$

$(d\mu_i)_T = RT \ln P_i$

$\mu_i = \mu_{REF,i} + RT \ln \frac{P_i}{P_{REF,i}} = \mu_{REF,i} + RT \ln P_i$

DA PRESS. SUFFIC. BASSA AFFINCHÉ SI COMPORTI COME GAS IDEALE (ANCHE SOLO IPOTETICO)

$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln \frac{P_{REF,i}}{p_0} + RT \ln \frac{P_i}{P_{REF,i}} = \mu_{0,i} + RT \ln P_i$



© IMA rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

CERCO X QUALI VALORI T FLESSO ORIZZONTALI

$$\frac{dP}{dV} = 0$$

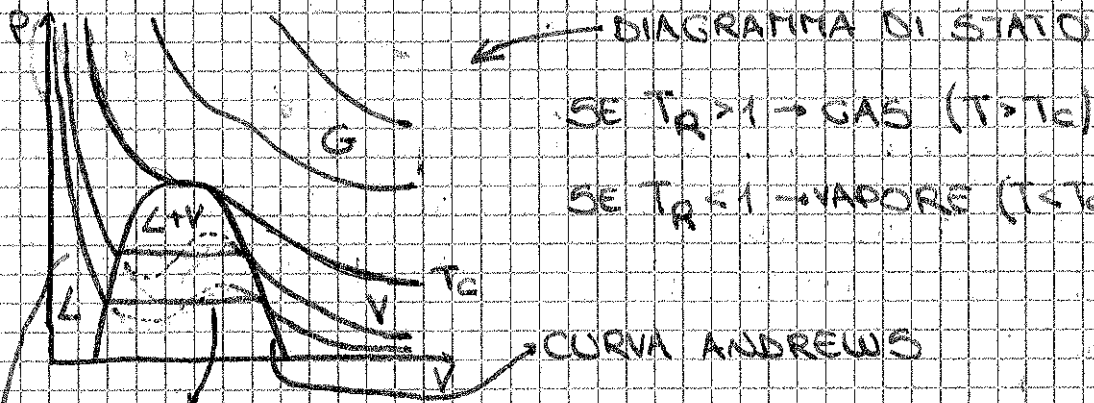
$$\frac{dP}{dV^2} = 0$$

$$V_c = 3b$$

$$V_c = \frac{V}{V_c}$$

$$T_c = \frac{T}{T_c}$$

$$P_c = \frac{P}{P_c}$$



TENSIONE DI VAPORE → VAPORE IN EQUILIBRIO CON IL LIQUIDO

COMPRIMIBILITÀ LIQUIDO LIMITATA

VAPORE CONDENSA (EQUILIBRIO BIFASICO)

X TRACCIARE CURVA ANDREWS PRESCINDENDO DA STATO FISICO SPERIMENTALE, DEVO TRACCIARE ORIZZONTALI DELLE P^s IN MODO CHE L'AREA SOPRA LA TENSIONE SIA = A QUELLA SOTTO QUEST'ULTIMA (AREE SOTTOSE ALLA CURVA DI VAN DER WAALS)

$$M = M_{REF} = RT \ln P_i - RT \ln P_{REF} = RT \ln a_i$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_{REF}}$$

ATTIVITÀ

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = - \frac{H}{RT^2}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

↳ TERMINE ADDIZIONALE SE LIQUIDO
NON È PURO

SE EQUILIBRIO TRA 2 FASI:

$$(\mu_i)_\alpha = (\mu_i^0)_\alpha + RT \ln \frac{P_i^\alpha}{P_i^0 \alpha} = (\mu_i^0)_\beta + RT \ln \frac{P_i^\beta}{P_i^0 \beta}$$

$$(P_i)_\alpha = (P_i)_\beta$$

↳ EQUILIBRIO L-V: $\rightarrow (P_i)_L = (P_i)_V$

SE $P \neq P_{SAT}$

$$\ln \frac{(P_i)_e}{(P_i)_{SAT}} = \frac{1}{RT} \int_{P_{SAT}}^P V_e dP \approx \frac{V_e (P - P_{SAT})}{RT}$$

POSSO CALCOLARE $(P_i)_e$ A OGNI P , PURCHÉ POSSA
ESSERE MESCO IN EQ. CON IL VAPORE

POSSO CALCOLARE ALLO STESSO MODO LA FUGACITÀ
DEL SOLIDO

↳ PRIMA EQ. L-V E POI EQ. S-L
(T_{eb}) (T_{fus})

↳ ESIST. PURE SCELGO STATO STANDARD = STATO
EFFETTIVO:

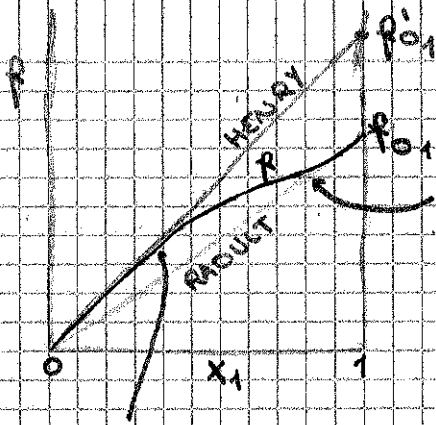
$$\mu_i = \mu_i^0$$

MISCELE LIQUIDE (REALI)

SIST. OMOGENEI CON + COMPONENTI

COMPONENTI REALI, MA CONSIDERIAMO COMPORTAMENTO
IDEALE DELLA MISCELA PER MISCELE GASSOSE

↳ LIQUIDI MISCELA È IDEALE SE INTERAZIONI =, TRA
≠ COMPONENTI



$P_1 = P_{01} \cdot x_1$ → COMPORTAM. IDEALE
MISCELA CON COMP. REALI

COMPONENTI REALI + MISCELA REALE

$$Q_i = \frac{P_i}{P_{0i}}$$

SE COMP. IDEALE + MISCELA IDEALE

$$Q_i = \frac{P_i}{P_{0i}} = \frac{P_i}{P_{0i}} = \frac{P_{0i} \cdot x_i}{P_{0i}} = x_i \rightarrow Q_i = x_i$$

SE MISCELA REALE + COMP. IDEALE:

$$Q_i = \frac{P_{0i} \cdot x_i \cdot \gamma_i}{P_{0i}} \rightarrow Q_i = \gamma_i \cdot x_i$$

SE COMP. REALE + MISCELA REALE

$$Q_i = \frac{P_{0i} \cdot x_i \cdot \gamma_i}{P_{0i}} = x_i \cdot \gamma_i \rightarrow Q_i = \gamma_i \cdot x_i$$

SE SIST. DILUITO, IL SOLVENTE → LEGGE RAOULT

$$P_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_{0i} = Q_i \cdot P_{0i} \quad \leftarrow x_i \rightarrow 1$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{P_i}{x_i} \right) = P_{0i} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

SE SIST. DILUITO, IL SOLUTO → LEGGE HENRY

$$P_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P'_{0i} = Q_i \cdot P'_{0i} \quad \leftarrow x_i \rightarrow 0$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{P_i}{x_i} \right) = P'_{0i} \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

$P = H \cdot X$
SE COMP. IDEALI

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

MISCELE BINARIE

NEI GAS CONSIDERIAMO SEMPRE MISCIBILI (UN'UNICA FASE GASSOSA)

$$M_i = n_{o,i} + RT \ln y_i P$$

PARAMETRO COMPOSIZIONE

DIPENDE DALLA SUA FRAZ. MOLARE

MISCELE LIQUIDE IDEALI: → TRASCURO INTERAZ.

$$M_i = n_{o,i} + RT \ln x_i$$

MISCELE LIQUIDE REALI:

$$M_i = n_{o,i} + RT \ln a_i$$



$$n_{o,C} + RT \ln a_C + n_{o,CO_2} + RT \ln p_{CO_2} = 2n_{o,CO} + 2RT \ln p_{CO}$$

↓ ↓

= 0 SE PURO δ_x

$$\frac{\Delta G_o}{RT} = \ln K_p$$

$$\frac{\sum y_i n_{o,i}}{RT} = \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} a_C}$$

MISCELAZIONE BINARIA

G_o = n₁μ_{o1} + n₂μ_{o2} SEPARATI EN. DELLA MISCELA

G_m = n₁μ_{o1} + n₂μ_{o2} + n₁RT ln x₁ + n₂RT ln x₂ MISCELATI

ENERGIA DI MISCELA: ← MISCELE IDEALI

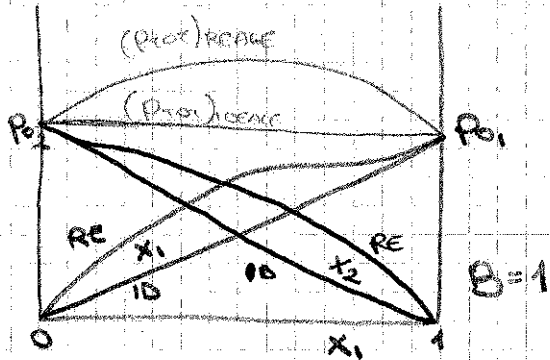
$$(\Delta G_m)_{10} = G_m - G_o = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 = -T \Delta S_m$$

$$\frac{\Delta G_m}{n_1 + n_2} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$$

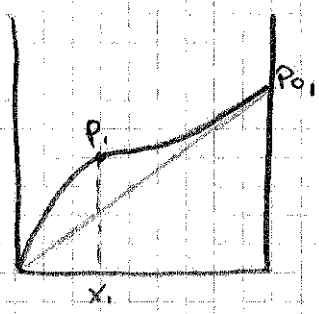
ENTROPICI (ΔH)₁₀ = 0

© XTC rispetta la natura con i ricambi rinforzati senza plastica.

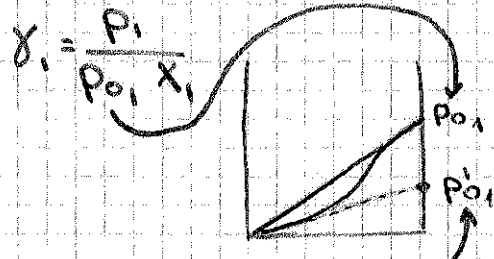
X MISCELE NON REGOLARI DEVO USARE ALTRE RELAZ.
 ↳ EQUAZ. DI VAN LAAR



SE $B=0 \rightarrow$ IDEALE
 SE $B>0 \rightarrow$ CASO REALE E' +
 IN ALTO DI QUELLO
 IDEALE



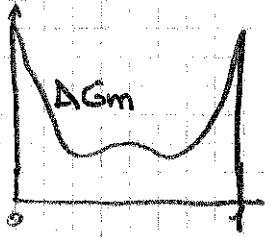
$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \delta_1 x_1 \\ a_1 &= \frac{P_1}{P_{01}} \end{aligned} \right\}$$



$$a'_1 = \delta'_1 x_1 = \frac{P_1}{P'_{01}}$$

$$P_1 = \delta_1 x_1 P_{01} = \delta'_1 x_1 P'_{01}$$

SE $A, B > 2 \rightarrow$ MISCELE INSTABILI



↓
 2 FASI IN CORRISPONDENZA DELLA
 COMPOSIZIONE DEI 2 MINIMI

CONDIZ. INSTABILITÀ

$$G_m = G_0 + RT[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)] + g_{ex}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0$$

$$\frac{\partial^2 g_{ex}}{\partial x_1^2} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0$$

$$g_{ex} = RTB x_1 x_2$$

$$\frac{\partial^2 g_{ex}}{\partial x_1^2} = -2RTB$$

$$2TB > \frac{RT}{x_1 x_2}$$

$$B > 2$$

REGOLA DELLE FASI

- N. INCOGNITE $f(n-1) + p$
 - N. EQUAZIONI $n(f-1)$
 - N. GRADI LIBERTÀ $p + fn - nf - R + n$
 - $D = n + p - f$ GRADO DI VARIANZA
- ↓
NUM. PARAMETRI CHE VARIANO

* ES: X SIST. ACQUA LIQUIDA-GHIACCIO; $p = 1 \text{ atm}$

- T può variare $\rightarrow p = 1$
- SOLO $H_2O \rightarrow n = 1$
- SIST. BIFASICO $\rightarrow f = 2$

$D = n + p - f = 0$

NON POSSO VARIARE

AGGIUNTI CAMBIA IL NUMERO
DI FASI PRESENTI

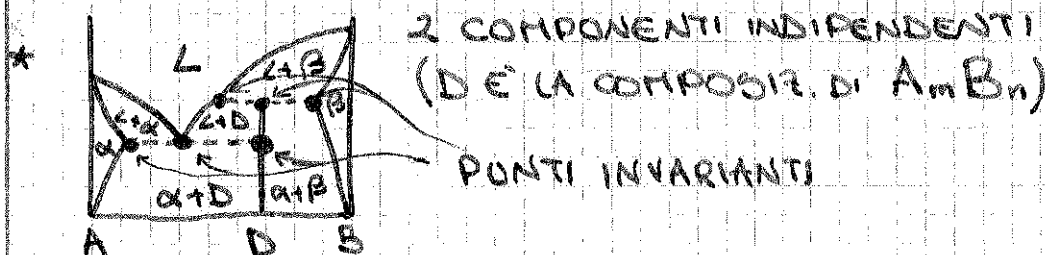
NESSUN PARAMETRO

↓
INFATTI, DATA UNA
CERTA p , LA TEMPERATURA
È FISSA

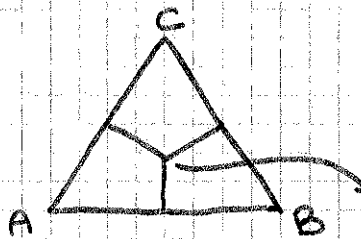
* SE 2 COMPONENTI ($n=2$), 1 PARAMETRO ($p=1$)

- SE $f = 3 \rightarrow D = 2 + 1 - 3 = 0 \rightarrow$ INVARIANTE
- $f = 2 \rightarrow D = 2 + 1 - 2 = 1 \rightarrow$ MONOVARIANTE
- $f = 1 \rightarrow D = 2 + 1 - 1 = 2 \rightarrow$ BINARIANTE

POSSO VARIARE 1 PARAMETRO FISICO, ENTRO CERTI
LIMITI, SENZA CHE VARI IL NUMERO DELLE FASI
PRESENTI NEL SISTEMA



X SIST. TERNARIO



$C=3$

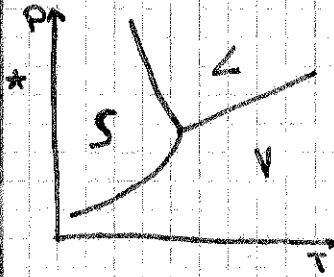
$P=1$

6 FASI ALL'EQUILIBRIO
PARTONO 3 LINEE

$1 \text{ PUNTO INVARIANTE} \rightarrow 3 + 1 - G = 0$

* DA UN PUNTO DI INVARIANZA ESCONO TANTE LINEE QUANTE SONO LE FASI - 1

SE EQ. TRA 3 FASI PARTONO 2 LINEE



$D = 1 + 2 - 3 = 0$

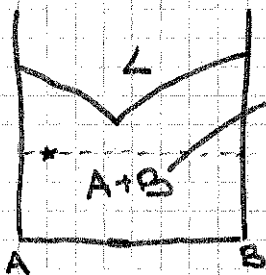
SEMBRA AND CONTRO AL FATTO CHE PARTONO 3 LINEE

QUESTO E' UN PUNTO TRIPLO

PARTONO $2 \cdot 3 = 6$ LINEE, CHE SONO 2 A 2 COINCIDENTI, QUINDI NE VEDO 3



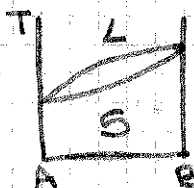
PUNTO TRIPLO
LINEE DOPPIE



ALLO STATO SOLIDO SOLO LA CUNA
(SOLUBILITA' NULLA ALLO S)
I PUNTI NON RAPPRESENTATO FASE,
MA X DI UNA FASE E Y DELL'ALTRA

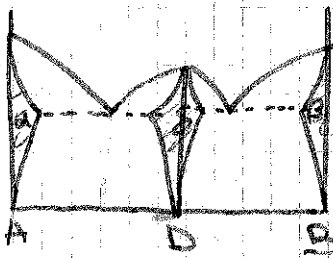
SPESSO TRASCURIAMO VARIAZIONE DI PRESSIONE

VARIA SOLO T → DIAGRAMMA PIANO IN CUI VARIANO COMPOSIZ. E TEMPERATURA

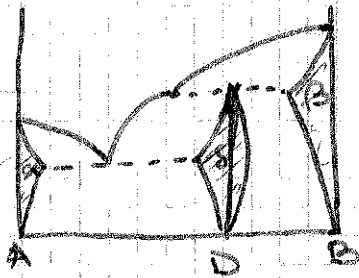


COMPLETA MISCIBILITA' ALLO STATO SOLIDO E ALLO STATO LIQUIDO (2 FASI SOLE)

$D = 2 + 1 - 2 = 1 \rightarrow$ NO SIST. INVARIANTI BINARI



2 EUTETTICI CON MISCIBILITA' PARZIALE X A, B, S



EUTETTICO + PERITETTICO CON MISCIBILITA' PARZIALE IN X, B, S

SE CONSIDERO PURE VARIAZ. P MI SERVE UN ASSE IN T, POICHE' $p=2$

↓
SIST. UNARIO → 2 DIMENSIONI

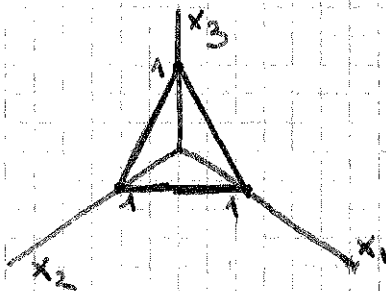
SIST. BINARIO → 3 D

SIST. TERNARIO → 4 D → NON RIESCO A RAPPR.

DEVO RIDUARE GLI ASSI

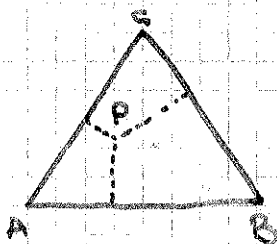
↳ FISSO PRESSIONE

X SIST. TERNARI → SERVIREBBERO 3 D



$x_1 + x_2 + x_3 = 1$ → E' UN PIANO

OTENGO TR. EQUILATERO, SE INTERSECO CON ASSI CARTESIANI



POSSO DETERMINARE COMPOSIZIONE DEI COMPONENTI



T → PRISTA CON BASE TRIANG.
P COST (NON LO CONSIDERO)