



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 566

DATA: 02/07/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Porcelli

MATERIA: Termodinamica

Prof. Vanni

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.**

Termodinamica

①

4/3

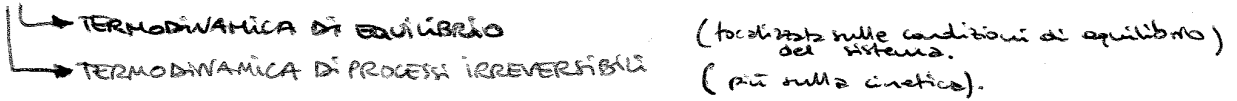
Applicazioni:

- Conversione calore → lavoro
- Conversione energia chimica → calore → (combustione)
- Conversione energia chimica → lavoro → (ELETTROCHIMICA)
- Predizione degli equilibri chimici
- Predizione degli equilibri di fase (fisici)
- Studio proprietà termodinamiche

NON
ESAMINATI

IMPORTANTI

• Sono possibili due tipi di approcci differenti



Definizioni.

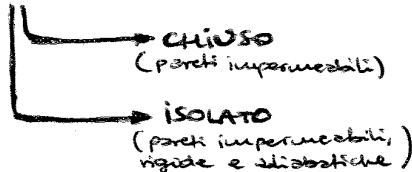
- Sistema termodinamico → porzione di materia / universo che andiamo a studiare.
- Ambiente esterno → ciò che è fuori dal sistema che vedo a studiare (surroundings)

... Quindi ...



N.B. Dobbiamo definirli, altrimenti lo scambio di calore non ha senso.

• Il sistema può essere → APERTO



può scambiare materia con l'ambiente esterno.

non può scambiare materia con l'ambiente esterno.

non può scambiare né materia né energia con l'esterno.

↓
Un sistema è ISOLATO quando le variazioni nell'ambiente esterno non influenzano il sistema.

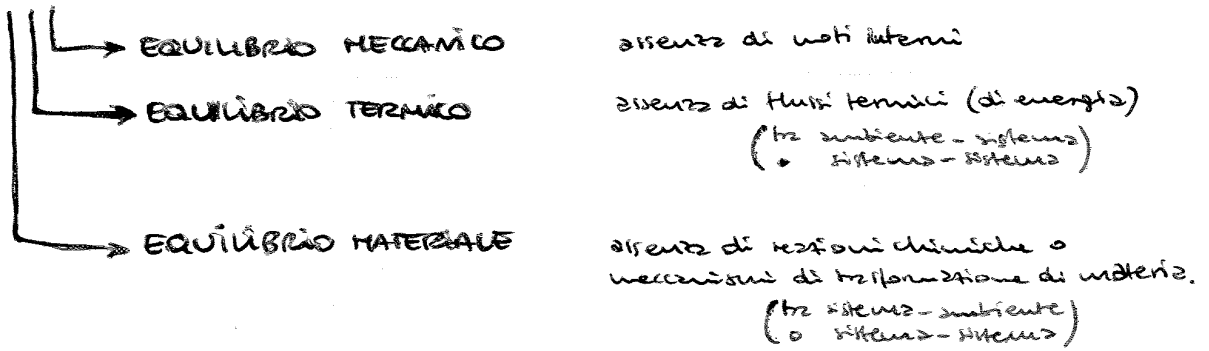
• grandezze → ESTENSIVE



Il valore dipende dalla grandezza del sistema (E' dato dalla somma dei valori di ogni parte in cui è diviso il volume intero).

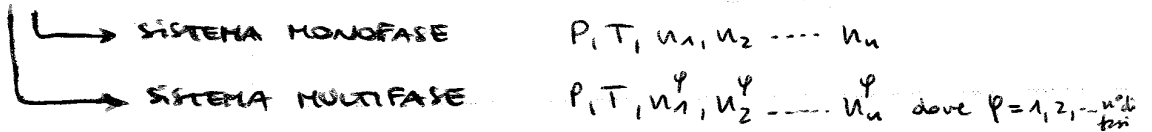
Il valore non dipende dalla grandezza del sistema

Le condizioni di equilibrio termodinamico possono essere divise in tre situazioni.



Come caratterizziamo la situazione di equilibrio?

Dando delle proprietà che lo caratterizzano:



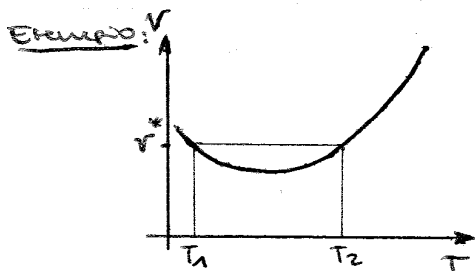
Quindi lo stato termodinamico di equilibrio è definito da

$\left. \begin{matrix} P \\ T \\ n \end{matrix} \right\}$ VARIABILI di STATO

Dalle variabili di stato dipendono le **FUNZIONI di STATO** (V, U, p, \dots), e da esse arriva a definire quindi tutte le altre grandezze.

$V = f_1(P, T, n)$
 $U = f_2(P, T, n)$

Si può anche scambiare: $T = g(P, V, n)$ cambiando le dipendente, però attenzione:



Allo stesso V^* individuando due T .

Scambiando la funzione principale mi espone a questo rischio.

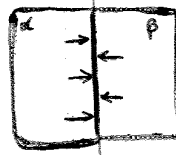
● **TRASFORMAZIONE**

Passaggio da uno stato ad un'altro.

- Pressione



$F = P \cdot Area$



Se individuo una superficie fittizia, la forza esercitata tra le pareti è la pressione \cdot Area.

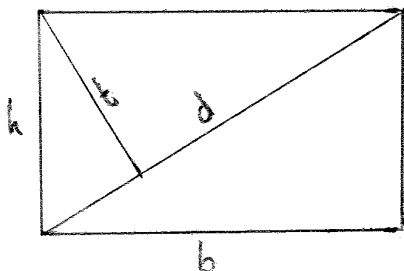
$F_{\alpha \rightarrow \beta} = P^\alpha \cdot A$

$F_{\beta \rightarrow \alpha} = P^\beta \cdot A$

Perché ci sia equilibrio è quindi necessario che le due pressioni siano uguali.

Derivate parziali e significati.

③ 4/3



$$A = b \cdot h = f(b, h)$$

$$A = b \cdot \sqrt{d^2 - b^2} = g(b, d)$$

$$A = d \cdot t$$

Se scrivo $\frac{dA}{db}$ è ambiguo

$$\frac{df(b, h)}{db}$$

è invece più chiara

$$\frac{dg(b, d)}{db}$$

In termodinamica consideriamo 8 funzioni di base

$$P, T, V, U, H, S, A, G$$

Per evitare casi di confusione facciamo quindi che scrivere le funzioni con il nome della variabile.

$$A(b, h) = f(b, h)$$

oppure

$$A(b, d) = g(b, d)$$

nel contesto delle derivate dirette

$$\frac{dA(b, h)}{db} = \left(\frac{dA}{db} \right)_h = h$$

$$\frac{dA(b, d)}{db} = \left(\frac{dA}{db} \right)_d = \frac{1 \cdot \sqrt{d^2 - b^2}}{\sqrt{d^2 - b^2}} - \frac{2b^2}{2\sqrt{d^2 - b^2}} = h - \frac{b^2}{h}$$

Abbiamo trovato una relazione che legghi le due derivate:

Supponiamo di avere $F(x, y)$ $dF = \left(\frac{dF}{dx} \right)_y dx + \left(\frac{dF}{dy} \right)_x dy$

$F(x, z)$ $dF = \left(\frac{dF}{dx} \right)_z dx + \left(\frac{dF}{dz} \right)_x dz$

Cerco una relazione tra x, y, z .

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

$$dy = \left(\frac{dy}{dx} \right)_z dx + \left(\frac{dy}{dz} \right)_x dz$$

Prendo questo e lo sostituisco nel dy sopra

Ottengo

$$dF = \left(\frac{dF}{dx} \right)_y dx + \left(\frac{dF}{dy} \right)_x \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_z dx + \left(\frac{dy}{dz} \right)_x dz \right]$$

Equazioni di stato volumetriche.

① 6/3

Dato un sistema ad un solo componente (P, T, n)

L'equazione di stato volumetrica è $V = f(P, T, n)$

da cui $V = n g(T, P)$

quindi

$$V_m = \frac{V}{n} = g(T, P)$$

Le equazioni di stato volumetriche legano V_m e (T, P) .

Quante derivate si tirano fuori da questa relazione?

$\left(\frac{dV_m}{dT}\right)_P$ $\left(\frac{dV_m}{dP}\right)_T$ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{V_m}$ ^{punto 2}
 $\left(\frac{dT}{dV_m}\right)_P$ ^{punto 1} $\left(\frac{dP}{dV_m}\right)_T$ ^{punto 1} $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{V_m}$ ^{punto 1}

• Quante di queste sono indipendenti?

Ricordiamo che $\left(\frac{dy}{dx}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dy}\right)_z}$

Quindi 2 due a due sono dipendenti.
Ne posso togliere 3 (PUNTO 1).

Ricordiamo inoltre che

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_z \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \left(\frac{dz}{dx}\right)_y = -1$$

cioè

$$\left(\frac{dV_m}{dT}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_{V_m} \left(\frac{dP}{dV_m}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{dV_m}{dT}\right)_P \left(\frac{dP}{dV_m}\right)_T = - \frac{1}{\left(\frac{dT}{dP}\right)_{V_m}}$$

$$-\left(\frac{dP}{dT}\right)_{V_m} = \left(\frac{dV_m}{dT}\right)_P \cdot \frac{1}{\left(\frac{dV_m}{dP}\right)_T}$$

Quindi un'altra risulta essere dipendente dalle altre,
e può essere tolta (PUNTO 2).

- lo alzo fino ad un'altezza di 100 m

(2) 6/3

$$\Delta\phi = mgh = mg\Delta h \approx 1 \cdot 10 \cdot 100 = 1000 \text{ J} = 1 \text{ kJ}$$

- Applico una forza e lo accelero fino a 100 m/s

$$\Delta K = m \frac{v^2}{2} = m \frac{v_f^2 - v_i^2}{2} \approx 1 \cdot \frac{(100^2 - 0^2)}{2} = 5000 \text{ J} = 5 \text{ kJ}$$

- lo scaldo da 20°C a 30°C

$$\Delta U = m C_V \Delta T = 1 \cdot 4200 \cdot 10 = 42000 \text{ J} = 42 \text{ kJ}$$

Se confrontiamo i valori, si nota che possiamo trascurare $\Delta\phi$ e ΔK .

AMBIENTE ESTERNO



L'energia varia perché ci sono meccanismi che la fanno entrare o uscire, essendo che stiamo considerando dei sistemi chimici, dove non avvengono trasferimenti di massa.

Lo scambio di energia può avvenire:

1. Tramite azioni meccaniche o elettriche LAVORO
2. Trasferimento a seguito di differenze di temperatura. CALORE

N.B.

Esistono diversi tipi di convenzione per esprimere il trasferimento di energia.

CALORE > 0 se entra
 < 0 se esce

LAVORO L (ingegneristica) > 0 se esce
 < 0 se entra

W (termodinamica) > 0 se entra
 < 0 se esce

Una forza F fa lavoro se il suo punto di applicazione si sposta (Δx)

$$L = F \cdot \Delta x$$

4. **TRASFORMAZIONE POLITROPICA** (può descrivere tutte le trasformazioni). ③

per $q=0$ $P = \text{cost}$
 per $q=1$ $T = \text{cost}$
 per $q \rightarrow \infty$ $V = \text{cost}$

$$PV^q = \text{cost.} = P_i V_i^q$$

$$P = \frac{P_i V_i^q}{V}$$

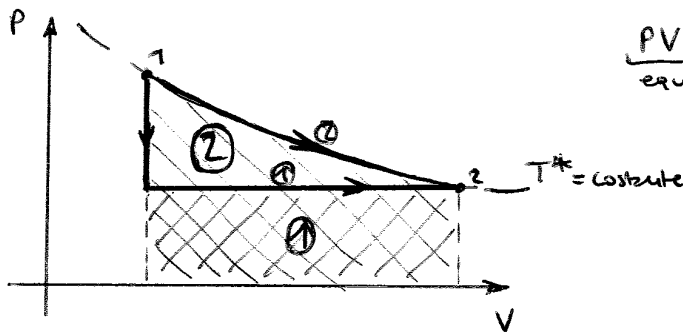
$$l = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = P_i V_i^q \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^q} = \frac{P_i V_i^q}{1-q} \cdot (V_f^{1-q} - V_i^{1-q})$$

Se adesso moltiplichiamo e dividiamo per V_i^{1-q} , otteniamo

$$= \frac{P_i V_i}{1-q} \left(\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-q} - 1 \right)$$

N.B. Il lavoro che otteniamo dipende dall'intero percorso della trasformazione, e non solo dallo stato iniziale e finale.

Inoltre, se prendiamo



Faccio diversi percorsi

1. Area sottesa alla traiettoria è il lavoro ①
2. Area sottesa alla traiettoria è il lavoro ②

Essendo che ① e ② sono diversi, il lavoro dipende dal percorso.

quindi $dq_p = nC_p dT = nq_p dT = C_p dT$

UNITA' DI MISURA:

calore specifico
e capacità?

$$q = J$$

$$C_p = J/K$$

$$C_p \cdot n = \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$C_p = \frac{J}{kg \cdot K}$$

- TRASFORMAZIONE A $V = const.$

Il lavoro è nullo poiché il volume è costante.

$$dq_v = C_v dT$$

Sono necessarie tre ipotesi:

1. Il sistema deve essere chiuso
2. Compie solo lavori di volume
3. Le trasformazioni possono essere considerate reversibili.
(E' reversibile se gli scambi sono infinitesimi)

N.B.:

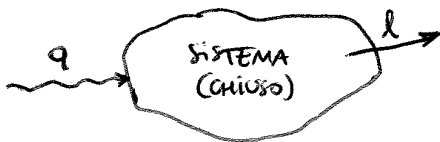
Di norma $C_v > 0$
 $C_p > 0$

Energia.

Noi sappiamo che l'energia E è:

- Una funzione di stato INTENSIVA.
- Una VARIABILE CONSERVATIVA.

Interessa solo come è lo stato in quel momento.



$$E_2 - E_1 = q - l$$

calore entrante lavoro uscente

• Come si vede che l'energia si conserva?



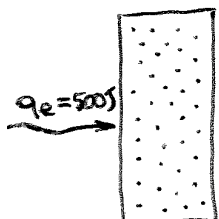
$$\Delta E_{sist} = 10J - 4J = 6J$$

$$\Delta E_{est} = 4J - 10J = -6J$$

} si compensano esattamente

$$E_{TOT1} = E_{TOT2}$$

• E' una funzione di stato. Perché? Lo dimostriamo prendendo un volume di gas:



$V = 0,1 m^3$
 $n = 50 mol$

Lo facciamo passare da

STATO 1	$T_1 = 20^\circ C$
STATO 2	$T_2 = 40^\circ C$
STATO 3	$T_3 = 20^\circ C$

N.B. con specie condensate, si può approssimare che:

$$H \approx U$$

Per i gas invece no, perché sono molto diverse.

Prendiamo in considerazione un sistema a composizione costante. (monofase)

$$P, T, n_1, n_2, \dots, n_N$$

senza reazioni chimiche il numero di moli non cambia, quindi possono essere trascurate.

Quindi $H(P, T)$

Così è C_p , la capacità termica a pressione costante?

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH(P, T)}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

$$q_p = \Delta H$$

per una trasformazione infinitesimale

$$dq_p = dH$$

Useremo questa come definizione della capacità termica.

Consideriamo l'energia interna U .

Per definire U conviene considerare, non P e T , ma $V, T, n_1, n_2, \dots, n_N$.

Quindi U è funzione di $V, T, n_1, n_2, \dots, n_N$.

Prendiamo come ipotesi iniziali:

- sistema chiuso
- trasformazione a $V = \text{cost.}$
- lavoro solo di volume
- $T, V, n_1, n_2, \dots, n_N$ trascurabili perché la composizione è la stessa, non varia.

Quindi $U(T, V)$

$$C_v = \frac{dq_v}{dT}$$

se applichiamo il primo principio

$$q_v - \cancel{p} = \Delta U$$

Nel caso infinitesimo $dq_v = dU$

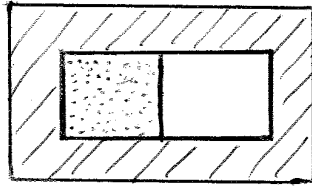
Di conseguenza

$$C_v = \frac{dU(T, V)}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Abbiamo scelto questa trasformazione perché V è costante.

Esperimento di Joule.

Prendiamo un sistema adiabatico.



Diviso in due compartimento
 Nel primo gas a T_1
 Nel secondo vuoto

Il sistema è inizialmente all'equilibrio. Conosciamo T_1, V_1

Facciamo ora saltare le membrane, il gas si espande **IRREVERSIBILMENTE** nell'altro compartimento.

Si raggiunge una nuova situazione di equilibrio, caratterizzata da V_f e T_f .

• Come si possono valutare le derivate parziali di prima?

$$\frac{T_f - T_1}{V_f - V_1} = \frac{\Delta T}{\Delta V} \quad \text{e se l'incremento di volume } \approx \frac{dT}{dV}$$

non è molto grande

Scriviamo il 1° principio

$$Q - \ell = \Delta U$$

$\begin{matrix} \swarrow \\ =0 \\ \text{perché} \\ \text{adiabatico} \end{matrix}$
 $\begin{matrix} \swarrow \\ =0 \\ \text{il lavoro complessivo} \\ \text{è 0 anche se si espande,} \\ \text{perché la contropressione} \\ \text{è nulla.} \end{matrix}$

quindi U è rimasta costante.

Tutte le trasformazioni in cui non c'è E che entra o esce hanno $U = \text{costante}$.
 Quindi si avrà:

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} \approx \left(\frac{dT}{dV} \right)_U$$

Come mettiamo in relazione questa con $\left(\frac{dU}{dV} \right)_T$, che è quella che ci interessa?

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_U \left(\frac{dV}{dU} \right)_T \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = -1$$

$\rightarrow C_V$

\downarrow lo nuovo dell'esperimento
 \swarrow È l'inverso di quello che mi serve. (lo porto dall'altro parte dell'uguale.)

ottergo

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_U \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{dV}{dU} \right)_T} = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_T$$

Scriviamo il primo principio

(Il sistema è la massa di gas).

$$Q - l = U_2 - U_1$$

\swarrow
 $= 0$
 (adiabatica)

Ci sono due lavori, uno per ogni pistone:

$$l = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

primo pistone secondo pistone

diventa quindi

$$P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 - U_1$$

riordinando...

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

cioè

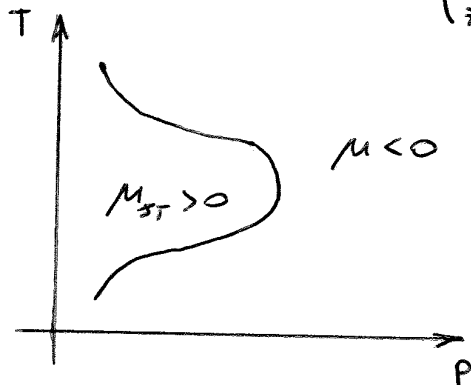
$$H_1 = H_2 \quad \text{È una trasformazione ad entalpia costante}$$

Questo esperimento ci serve quindi per trovare

$$\mu_{ST} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

COEFFICIENTE DI SOULE-THOMSON

(= 0 per gas ideali)
(≠ 0 per gas reali)



Se $\mu > 0$, se diminuisce la P , diminuisce la T .

di conseguenza

$$q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

$$q_p = H_2 - H_1 = \text{usiamo le entalpie molar} = n (H_{2,m_2} - H_{1,m_1})$$

liquido solido

$q_p = n \Delta H_{fus,m}$ è il calore da fornire per il passaggio di stato.

Quindi il calore da fornire in un passaggio di stato si rivela con il ΔH .

Gas Perfetti.

- Seguono un'equazione di stato volumetrica $PV = nRT$
- Inoltre è provato che U non dipende da V $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

Per un sistema chiuso $U = U(V, T)$

Però per un sistema di gas perfetti U non dipende da V

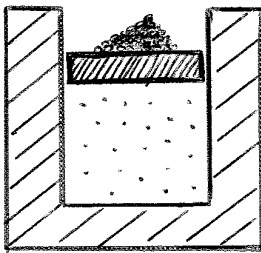
$$U = U(T) \quad (\text{solo per i gas perfetti})$$

E di H cosa possiamo dire?

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$H \text{ dipende solo da } T \quad H(T) \quad (\text{solo per i gas perfetti})$$

- Consideriamo un'espansione reversibile ed adiabatica di un gas perfetto.



$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{dU(T)}{dT}$$

diventa una derivata totale perché non dipende da V .

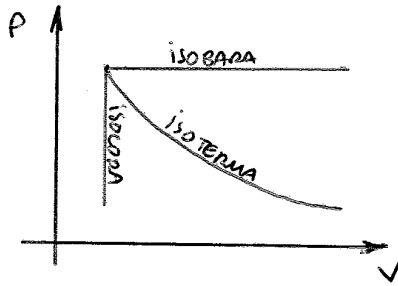
Supponiamo che C_v sia costante, non dipende nemmeno da T .

Togliamo piano piano della sabbia, isolandolo termicamente.

Il gas si espande.

$$\underbrace{dq}_{=0 \text{ adiabatica}} - \underbrace{dL}_{\substack{\downarrow \\ \text{è REVERSIBILE} \\ f = p dV}} = dU \quad \rightarrow \text{Io so che} \quad C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{da cui } dU = C_v dT$$

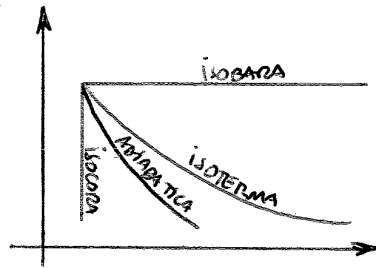
• Finora noi abbiamo rappresentato i grafici



Nel caso invece di una adiabatica reversibile.

$$PV^\gamma = \text{costante}$$

nel grafico



↳ pendenza dell'adiabatica è sempre maggiore di quella della T.

È visibile che l'adiabatica porta il gas ad una temperatura minore.

Energia Interna.

L'energia interna è data dalla somma di più contributi:

(In genere è un contributo fisso)

$$U_m = U_{\text{riposo}} + U_{\text{elett.}} + U_{\text{vibrazionale}} + U_{\text{rotazionale}}$$

<p>Energia che hanno a riposo, quando nuclei ed elettroni sono separati.</p>	<p>Energia che hanno quando si mettono insieme elettroni e nuclei.</p>	<p>Energia legata all'energia cinetica (K) delle molecole $E = \frac{3}{2}RT$ per i gas (direttamente proporzionale) $\propto T$</p>	<p>Dipende dalla molecola: • molecole lineari RT • molecole più complesse $\frac{3}{2}RT$</p>
--	--	--	---

N.B. Per i gas, in genere, si fa finta di (e basta T) della rotazionale.

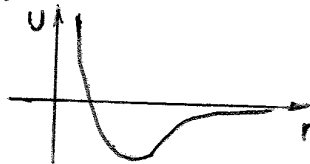
+ U vibrazionale

vibrazioni interne
della molecola:

- trascurabile per molecole leggere o monoatomiche
- importante per quelle pesanti o poliatomiche

+ U intermolecolari

legata alle forze intermolecolari



N.B.

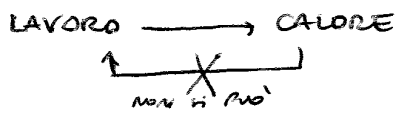
In genere una molecola non sente l'interazione delle molecole vicine.

Quindi per i gas a bassa pressione, non c'è questo termine

Secondo principio

① 11/3

- Il secondo principio mi dice che c'è una differenza tra calore e lavoro.



di conseguenza il lavoro è più "pregiato" dell'energia.

- Definiamo trasformazione REVERSIBILE il passaggio che avviene lungo un cammino in cui gli stati sono sempre vicini allo stato di equilibrio.
- Il secondo principio è focalizzato su un'altra grandezza, l'ENTROPIA (S), una funzione di stato estensiva.

che proprietà ha?

Siamo in grado di definire quanto vale la sua variazione in una trasformazione infinitesima.

Questa variazione (dS) è dovuta a due diversi contributi:

- Esterno dovuto al calore che scambia con l'esterno

$$dS = \frac{dq}{T} \rightarrow q \text{ scambiato.}$$

$T \rightarrow T$ assoluta del punto in questione.

- Interno dovuto alle reversibilità interne

$$dS_g = \begin{cases} = 0 & \text{se reversibile} \\ > 0 & \text{se irreversibile (reale)} \end{cases}$$

Definendo con S_{TOT} la somma dei due contributi, in una trasformazione finita

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T} + S_g$$

Ricapitolando

$$\begin{cases} TdS = dq + TdS_g \\ dU = dq - dl \end{cases}$$

SECONDO PRINCIPIO

PRIMO PRINCIPIO

Se la trasformazione è REVERSIBILE

$$dq_{rev} = TdS \quad \text{sostituiamo nella seconda}$$

$$dl_{rev} = dq_{rev} - dU$$

$$dl_{rev} = TdS - dU$$

• Perché si definisce così l'entropia? ($dq_{rev} = Tds$)

② 1/3

Per analogia con quello che capita con il lavoro.

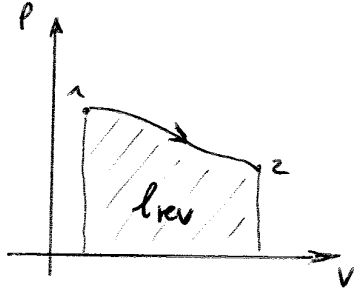
$$dW_{rev} = PdV = EdQ = \sigma dA$$

Questi modi di esprimere il lavoro hanno tutti la forma $dW_{rev} = XdY$

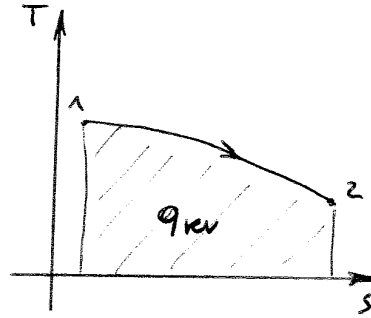
intensiva ↑
estensiva ↑

Quindi si è fatto anche con il lavoro:

$$dq_{rev} = Tds$$



$$l_{rev} = \int_1^2 PdV$$

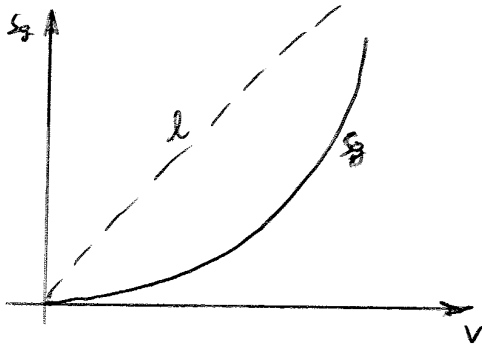


$$q_{rev} = \int_1^2 Tds$$

E' chiara l'analogia tra i due grafici.

• Quanto vale la generazione di entropia (S_g)?

La generazione di entropia cresce con il quadrato delle velocità.

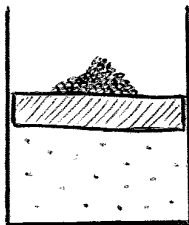


A basse velocità S_g è trascurabile rispetto a l , quindi possiamo considerare reversibile.

Mecchine Termiche.

Le macchine termiche convertono in modo continuo calore in lavoro.

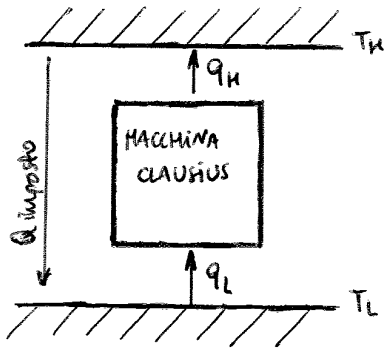
Esse operano in meccanismo ciclico, cioè



Dopo aver raggiunto l'espansione massima, per continuare ad avere lavoro, devo ricompattare e quindi instaurare un procedimento ciclico.

Formulazione di Clausius.

③ 1/3



Non è possibile costruire una macchina termica che lavori con meccanismo ciclico, e che abbia come unico effetto trasferire calore da un corpo freddo ad un corpo caldo.

$$T_H > T_L$$

La macchina estrae calore da sotto per cederlo sopra.

Non è possibile quindi che questo non richieda del lavoro, e ciò è conseguenza del II principio.

Applichiamo per prima cosa il I principio

$$q - \ell = \Delta U \quad \text{Essendo che è un ciclo } \Delta U = 0$$

$$q_L - q_H = 0 \quad \text{da cui } q_L = q_H$$

Applichiamo ora il II principio

$$\int \frac{dq}{T} + S_g = \Delta S \quad \text{alla fine del ciclo}$$

$$\int \frac{dq}{T} = \int -\frac{dq_H}{T_H} + \int \frac{dq_L}{T_L} = -\frac{q_H}{T_H} + \frac{q_L}{T_L}$$

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

e dato che $q_L = q_H$

$$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_H}{T_L} = S_g$$

ordinando i termini otengo

$$S_g = q_H \left(\frac{T_L - T_H}{T_H T_L} \right) \rightarrow \text{di conseguenza anche questo membro deve essere } > 0.$$

↓
deve essere > 0.

Pero per ipotesi $T_L - T_H < 0$.

Quindi q_H deve essere < 0 , e deve fluire da una T alta ad una più bassa.

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

moltiplichiamo tutto per T_L

④ $\frac{1}{3}$

otteniamo $q_H \left(\frac{T_L}{T_H} - 1 \right) + l + T_L S_g = 0$

$$l = q_H \frac{T_H - T_L}{T_H} - T_L S_g$$

$\xrightarrow{=0 \text{ se fosse reversibile}}$

l_{rev}

Il lavoro che riesco ad ottenere.

Supponiamo che sia REVERSIBILE

$$l_{rev} = q_H \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

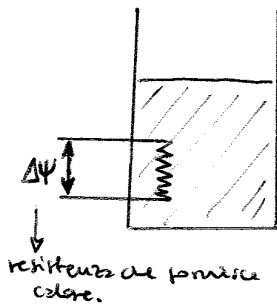
$$T_H > T_L \quad \eta = \frac{l_{rev}}{q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Si vede che del calore che fornisco, solo la frazione $\frac{T_H - T_L}{T_H}$ è lavoro. Il resto viene buttato fuori come calore.

La qualità del calore dipende dalla temperatura alla quale è prodotto.

Esercizio:

Prendo dell'acqua in ebollizione alla pressione di 1 atm.



$$\Delta \Psi = 12 \text{ V}$$

$$I = 0,5 \text{ A}$$

Una volta raggiunta l'ebollizione, in un $\Delta t = 300 \text{ s}$ espore una quantità d'acqua pari a $0,798 \text{ g}$.

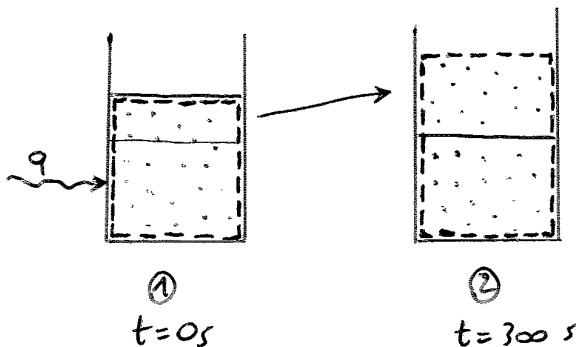
$$\Delta H_{m, ev} = ?$$

$$\Delta U_{m, ev} = ?$$

$$M_{H_2O} = 18,02 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

$$\text{a } 100^\circ \text{C} \quad \left\{ \begin{array}{l} p_c = 957,9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\ p_v = 0,5373 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \end{array} \right.$$

Soluzione:



Questo è il sistema in cui applichiamo il I principio

$$\text{CALORE FORNITO} \rightarrow q = \Delta \Psi \cdot I \cdot \Delta t = 12 \cdot 0,5 \cdot 300 = 1800 \text{ J}$$

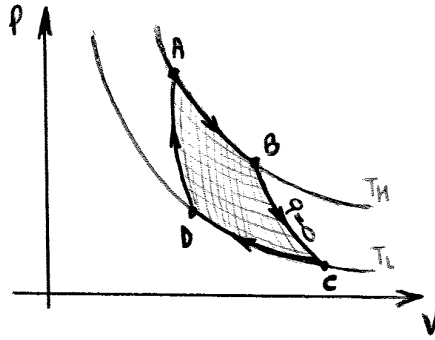
$$q - l = \Delta U$$

$$\downarrow$$

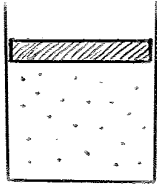
$$l = p(v_2 - v_1)$$

Studiare il funzionamento della macchina di Carnot con un gas perfetto.

① 13/3

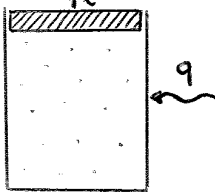


In pratica prendo un pistone



Espando il gas in maniera isoterma.
Durante l'espansione fornisco del calore, il quale viene convertito in lavoro.

Si arriva al punto di massima espansione del sistema.



Abbiamo ora tornare al punto A senza però scambiare calore.
Effettuiamo una trasformazione adiabatica.
Ci spostiamo da C a D comprimendo il fluido a $T = \text{cost.}$
L'ultimo tratto da D ad A lo facciamo nuovamente adiabaticamente, e ciò fa aumentare di nuovo la T.

Esaminiamo tratto per tratto il percorso descritto.

T tratto AB.
$$l_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_H \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_{AB} = q_H = l_{AB}$$

$$q_{AB} - l_{AB} = \Delta U_{AB} \stackrel{=0}{\rightarrow}$$

T tratto BC.
$$l_{BC} = -n \int_B^C C_{vm} dT = -nC_{vm} (T_C - T_B) = nC_{vm} (T_H - T_L)$$

$$q_{BC} = 0$$

$$q_{BC} - l_{BC} = \Delta U_{BC}$$

$$\frac{dU}{dT} = C_v \text{ da cui } dU = C_v dT$$

 quindi
$$\Delta U_{BC} = n \int_B^C C_{vm} dT$$

T tratto CD.
$$l_{CD} = \int_C^D p dV = nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$q_{CD} = l_{CD}$$

Analogo ad AB.

T tratto DA.
$$l_{DA} = -n \int_D^A C_{vm} dT = -nC_{vm} (T_H - T_L)$$

$$q_{DA} = 0$$

Analogo a BC.

• Perché è importante il caso a Carnot;

② 13/3

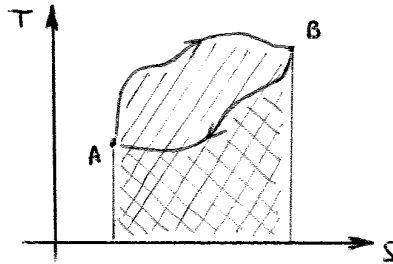
↳ Temperatura termodinamica è basta sul ciclo di Carnot, perché le temperature si sostituiscono a T_H , mentre il T_L si fissa, in modo di poterle riportare ad un riferimento noto.

• Il ciclo di Carnot è quello che offre il maggior rendimento η .

$$\eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$$

• DIMOSTRIAMO che qualunque ciclo ha rendimento \leq a quello del rispettivo Carnot.

Consideriamo un ciclo qualunque



L'area sottesa è q .

/// q_{in}

/// q_{out}

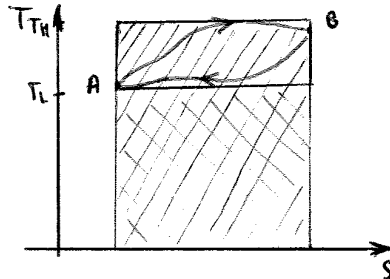
Il lavoro fatto nel ciclo è

$$l_{in} - l_{out}$$

$$q - l = \Delta \rightarrow \text{perdite cicliche}$$

$$(q_{in} - q_{out}) - l = 0 \quad l = q_{in} - q_{out}$$

Confrontiamo adesso il ciclo con il rispettivo Carnot.



Questo descrive perfettamente l'altro ciclo.

/// q_{in}

/// q_{out}

Questo ciclo di Carnot cosa dà?

$$q_{in}^C > q_{in}$$

$$q_{out}^C < q_{out}$$

Confrontiamo il rendimento:

$$\eta = \frac{l}{q_{in}}$$

$$\eta^C = \frac{l^C}{q_{in}^C}$$

quindi

$$\eta = \frac{q_{in} - q_{out}}{q_{in}} = 1 - \frac{q_{out}}{q_{in}}$$

$$\eta^C = \frac{q_{in}^C - q_{out}^C}{q_{in}^C} = 1 - \frac{q_{out}^C}{q_{in}^C}$$

Se confrontiamo questi ultimi due risultati:

$$q_{out} > q_{out}^C$$

$$q_{in} < q_{in}^C$$

e se faccio il rapporto ottengo $\frac{q_{out}}{q_{in}} > \frac{q_{out}^C}{q_{in}^C}$

Quindi il rendimento del ciclo di Carnot è di conseguenza maggiore.

• Riscaldamento a P costante.

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

$$dq_p = Cp dT$$

otteniamo:

$$dS = Cp \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 Cp \frac{dT}{T} = Cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

• $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$

id. essendo
ideale

$$dU = dq - dL$$

$$Cv dT = T dS - PdV$$

$$dS = \frac{Cv dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

Dobbiamo far in modo che ogni differenziale abbia la propria variabile.
Quindi

$$dS = Cv \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{integrando tra 1 e 2}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 Cv \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

↓
costante

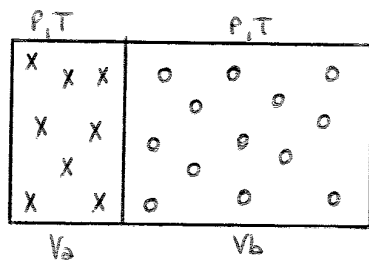
$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Questo vale per un gas perfetto, però per qualunque trasformazione.

• Espansione a T costante.

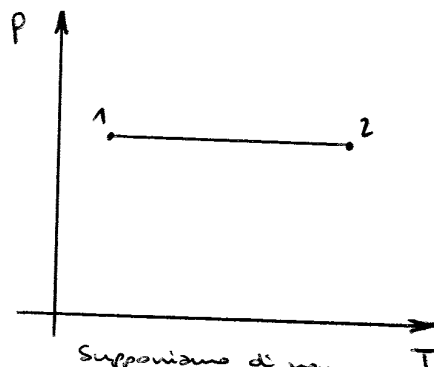
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

• Analizziamo la variazione di entropia di:

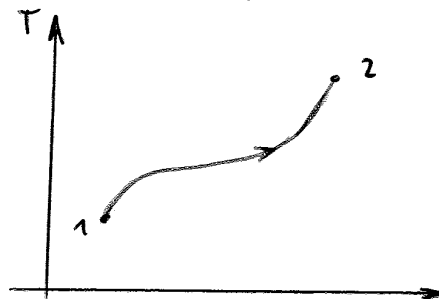


due gas perfetti

Supponiamo di togliere la parete, quindi i due gas si mescolano.



Supponiamo di non attraversare nessuna delle linee di transizione di fase.



Inventiamo una trasformazione reversibile che unisca 1 a 2.

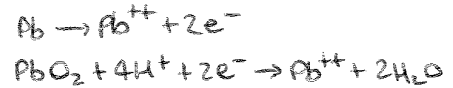
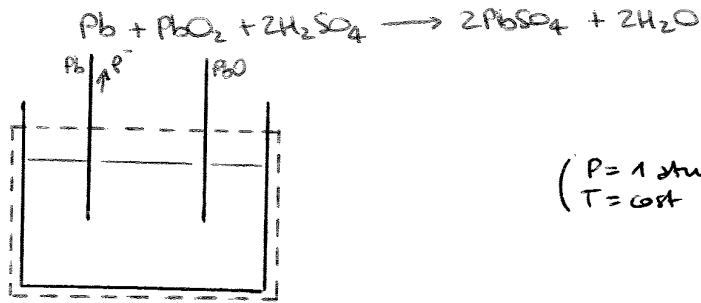
Studiamo il caso di un gas ideale

LAVORO ELETTRICO ED ENERGIA CHIMICA.

①

15/3

Applichiamo il primo principio, ad esempio, alla batteria di una macchina.



$$\left(\begin{array}{l} P = 1 \text{ atm} \\ T = \text{cost} \end{array} \right)$$

Consideriamo come sistema da considerare la pila.

Applichiamo il primo principio

$$Q - l = \Delta U$$

• Per la prima volta distinguiamo due diversi tipi di lavoro:

- LAVORO DI VOLUME se aumenta il volume (l_v)
- LAVORO ELETTRICO dagli elettroni che escono, cioè LAVORO UTILE (l_u)

Quindi

$$Q - l_u - l_v = \Delta U$$

Noi però sappiamo che $P\Delta V = l_v$, di conseguenza

$$q - l_u = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

• Consideriamo due casi differenti:

- REVERSIBILE

$$q_{rev} - l_{u,rev} = \Delta H$$

variazione 1 mol di Pb $\rightarrow \Delta H = \Delta H_r$

essendo reversibile $dq_{rev} = Tds$

il lavoro utile \bar{e} $\left\{ \begin{array}{l} q_{rev} = T\Delta S_r \\ l_{u,rev} = q_{rev} - \Delta H_r = T\Delta S_r - \Delta H_r \end{array} \right.$

Il lavoro che viene compiuto sull'esterno ha due sorgenti:

- convertire il reagente all'interno creando lavoro (energia chimica).
- il calore che la nostra pila \bar{e} in grado di assorbire dall'esterno.

Queste due sorgenti danno il lavoro utile.

- IRREVERSIBILE

$$q - l_u = \Delta H$$

quindi $l_u = q - \Delta H$

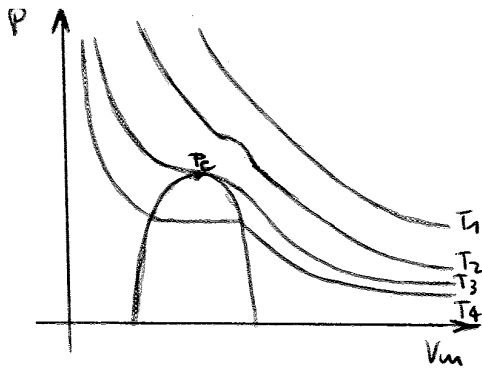
sappiamo che $Tds = dq + Tds_g$
 che integrando $T\Delta S = Q + \underbrace{T\Delta S_g}_{E_{diss}}$

quindi $q = \underbrace{T\Delta S_r}_{\text{calore reversibile}} - E_{diss}$

$$q = q_{rev} - E_{diss}$$

e sostituendo otteniamo

$$l_u = q_{rev} - \Delta H - E_{diss} = l_{rev} - E_{diss}$$

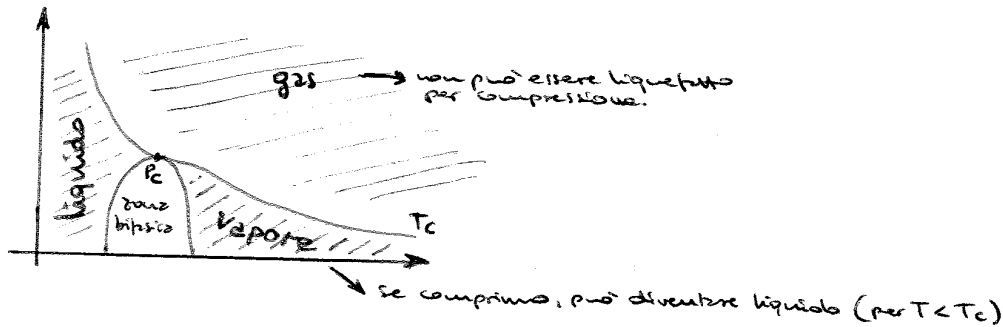


Eseminiamo le varie isoterme:

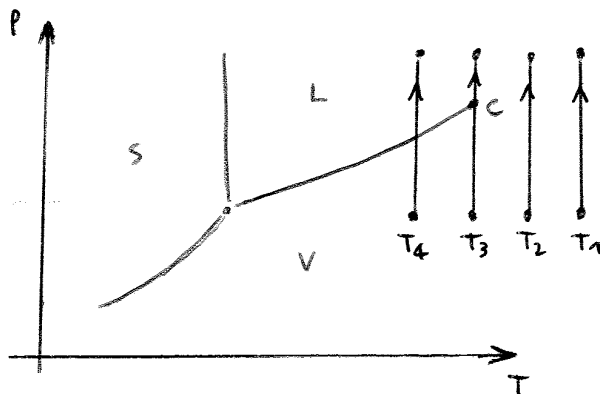
- T₁) Il gas durante la compressione si muove sul ramo di iperbole $PV_m = RT_1$
Ripetiamo ad una T più bassa
- T₂) In questo caso prima segue un ramo di iperbole, poi si ha una curvatura.
- T₃) La curvatura è più marcata. Il flesso ha tangente orizzontale.
T₃ è quindi la temperatura critica, e P_c è il punto critico.
- T₄) Se abbassiamo ancora T notiamo che si comporta normale fino a un certo punto. Dopo di che se continuiamo a comprimere, P non aumenta, però il vapore inizia a cambiare di stato (sempre a P=cost.).
Quando tutto il sistema è passato da vapore a liquido la pressione ricomincia ad aumentare.

TEMPERATURA CRITICA separa una situazione in cui sono solo gas da una in cui può avvenire la transizione di fase.
(Permette il passaggio di stato per compressione).

Se questa è l'isoterma critica



Le trasformazioni di prima, sul grafico PT, sono:



Fasi Condensate.

③ 15/3

Le fasi condensate sono in genere incompressibili.

Le consideriamo H_2O liquida a $40^\circ C$

	P (bar)	V (m^3/kg)	U (KJ/kg)	h (KJ/kg)
LIQUIDO SATURO	0,07384	$1,008 \cdot 10^{-3}$	167,56	167,57
LIQUIDO COMPRESSO	50	$1,006 \cdot 10^{-3}$	166,95	171,97
	100	$1,003 \cdot 10^{-3}$	166,35	176,38

Una sostanza incompressibile ha l'energia che dipende solo dalla T, e non da P.

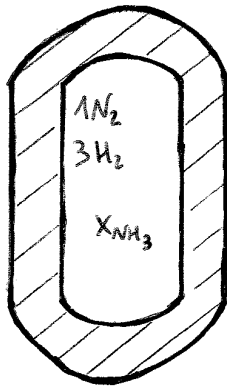
Come vediamo, V non cambia a differenti pressioni, quindi possiamo assumere che l'acqua sia un liquido incompressibile.

Anche per h posso dire qualcosa, cioè: $h = U + pV \approx U$ per un liquido condensato.

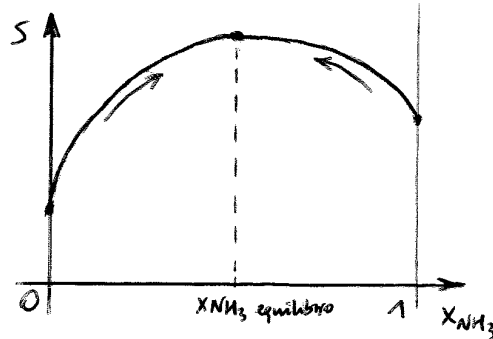
Quindi, se P non è tanto alta (fino a 20 bar più o meno) possiamo dire che per fasi condensate U e h non dipendono da P ma solo da T.

Quindi possiamo prendere le proprietà del liquido saturo e usarle anche a P maggiori.

Se prendo un altro esempio in considerazione, ad esempio:



Posso, in questo caso, esprimere l'avanzamento in funzione della frazione di ammoniaca presente.



• Possiamo ora considerare un sistema chiuso: (con solo lavoro di volume).

• Ipotesi T e V costanti. Di conseguenza $l=0$.

Scrivo il I PRINCIPIO $dq - dl \stackrel{=0}{=} dU$ quindi $dq = dU$

Scrivo il II PRINCIPIO $dS = \frac{dq}{T} + ds_g$ quindi $TdS = dU + Tds_g$

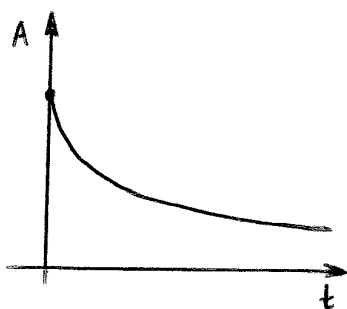
da cui $-Tds_g = dU - TdS = d(U - TS)$ essendo che $T = \text{cost.}$

Chiamiamo A (energia libera di HELMHOLTS) la funzione di stato

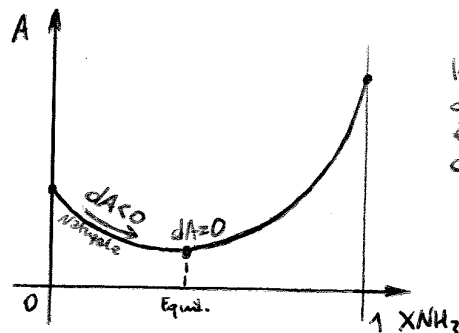
$$A = U - TS$$

quindi $dA + Tds_g \stackrel{=0}{<0}$ all'equilibrio
Ediss < 0 trasformazioni naturali

Faccio avvenire lo stesso processo di prima di NH_3 , però in un sistema chiuso, e $T = \text{cost.}$



e nel caso dell' NH_3



la condizione di equilibrio è determinata da A .

• Ipotesi P e T costanti

Scrivo il I PRINCIPIO

$$dq - dl = dU$$

$$dq - PdV = dU$$

$$dq = dU + PdV = d(U + PV) = dH$$

quindi $dq = dH$

Scrivo il II PRINCIPIO

$$dS = \frac{dq}{T} + ds_g$$

$$-TdH - dU - TdS = d(U - TH)$$

Invece, nel caso reversibile

$$W_{\text{max}} = -\Delta G$$

Nel caso reversibile, il lavoro massimo ottenibile è dato dalla variazione dell'energia di GIBBS.

GRANDEZZE CONVENZIONALI E FISICHE.

Richiamiamo le principali grandezze termodinamiche.

$$P, T, V, U, H, S, A, G$$

Si misurano direttamente

Queste sono le grandezze fondamentali, da cui poi derivano tutte le altre.

- Consideriamo l'energia interna U .

Si scrive come U se si esprime una grandezza convenzionale.

ΔU se si esprime una grandezza fisica.

Bisogna fare attenzione ad usare ΔU nelle relazioni termodinamiche.

- Consideriamo l'entalpia H .

Si scrive come H se si esprime una grandezza convenzionale.

ΔH se si esprime una grandezza fisica.

Le convenzioni usate per esprimere H e U devono essere uguali.

- Consideriamo l'entropia S .

Si scrive come S se si esprime una grandezza convenzionale.

ΔS se si esprime una grandezza fisica.

Le convenzioni usate per S e H o U possono essere diverse perché non sono legate tra loro.

- Consideriamo l'energia libera di Gibbs G .

Bisogna considerare due casi:

$$- T = \text{cost.}$$

$$G = H - TS$$

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{G_2}{T} - \frac{G_1}{T} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

Si scrive come G se si esprime una grandezza convenzionale.

ΔG se si esprime una grandezza fisica.

$$- T \neq \text{cost.}$$

$$\Delta G = \underbrace{(H_2 - H_1)}_{\Delta H} - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

Nel caso di $T \neq \text{cost}$, quindi, ΔG è grandezza convenzionale.

- Consideriamo l'energia libera di Helmholtz A .

(Il discorso è uguale a quello fatto per G .)

Equazioni di Gibbs:

$$\begin{aligned} dU &= Tds - PdV \\ dH &= Tds + VdP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{dU}{ds}\right)_V ds + \left(\frac{dU}{dV}\right)_S dV = Tds - PdV \\ dH &= \left(\frac{dH}{ds}\right)_P ds + \left(\frac{dH}{dP}\right)_S dP = Tds + VdP \\ dA &= \left(\frac{dA}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dA}{dV}\right)_T dV = -SdT - PdV \\ dG &= \left(\frac{dG}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_T dP = -SdT + VdP \end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dU}{ds}\right)_V &= T & \left(\frac{dU}{dV}\right)_S &= -P \\ \left(\frac{dH}{ds}\right)_P &= T & \left(\frac{dH}{dP}\right)_S &= V \\ \left(\frac{dA}{dT}\right)_V &= -S & \left(\frac{dA}{dV}\right)_T &= -P \\ \left(\frac{dG}{dT}\right)_P &= -S & \left(\frac{dG}{dP}\right)_T &= V \end{aligned}$$

→ le derivate delle energie (U e H), sono tutte grandezze fisicamente misurabili.

↓
Le derivate rispetto alla temperatura invece dipendono da una convenzione. (cioè T).

↓
Le derivate rispetto a grandezze fisiche rinvengono grandezze fisiche.

Applico il Teorema di Eulero alle derivate appena trovate.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dV}\right)_S &= -\left(\frac{dP}{ds}\right)_V \\ \left(\frac{dT}{dP}\right)_S &= \left(\frac{dV}{ds}\right)_P \\ +\left(\frac{dP}{dT}\right)_V &= +\left(\frac{dS}{dV}\right)_T \\ -\left(\frac{dS}{dP}\right)_T &= \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{importanti}$$

le equazioni appena ottenute sono dette **EQUAZIONI DI MAXWELL**.

Teorema di Eulero.

Dato $f(x, y)$

$$df = \left(\frac{df}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_x dy$$

Il teorema mi dice che posso fare

$$\frac{d}{dy} \frac{df}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{df}{dy}$$

$$df = Mdx + Ndy$$

Quindi

$$\frac{d}{dy} \cdot \frac{dz(x,y)}{dx} = \frac{d}{dx} \cdot \frac{dz(x,y)}{dy}$$

$$\left(\frac{dM}{dy}\right)_x = \left(\frac{dN}{dx}\right)_y$$

• Come esprimere grandezze termodinamiche (U, H e S) in funzione di P, V o P, T o T, V.

① 20/3

• Consideriamo un sistema a composizione costante e non fase:

Partiamo momentaneamente dalle equazioni di Gibbs.

$$\begin{cases} dU = Tds - PdV \\ dH = Tds + VdP \\ dA = -SdT - PdV \\ dG = -SdT + VdP \end{cases}$$

bisogna sapere ricavare in maniera rapida.

Esprimiamo il differenziale di (U, H, S) in funzione di variabili misurabili.

• $dU(T, V) = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T dV$

Come posso scrivere queste secondo derivata in modo più semplice?

Prendo la prima equazione di Gibbs

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dV}\right)_T - P \left(\frac{dV}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dV}\right)_T - P$$

Questa può essere messa in relazione con la 3^a equazione di Gibbs attraverso una legge di Maxwell.

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

L'abbiamo in questo modo espressa in funzione di una equazione di stato volumetrica.

Esprimendo P(T, V)

$$P(T, V) = \frac{nRT}{V} \quad \text{da cui} \quad \frac{dP(T, V)}{dT} = \frac{nR}{V}$$

Sostituendo:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V - P = \text{quindi} = \frac{TnR}{V} - P = 0$$

Per un gas perfetto $P = \frac{TnR}{V}$, quindi è 0.

Come avremmo già calcolato:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\frac{1}{\left(\frac{dT}{dV}\right)_P}}{-\left(\frac{dV}{dP}\right)_T} = \frac{1/V \left(\frac{dV}{dT}\right)_P}{1/V \left(\frac{dV}{dP}\right)_T} = + \frac{\alpha}{\kappa}$$

Quindi la scrittura sopra lo posso, infine, scrivere come:

$$dU(T, V) = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T dV = C_V dT + \left(T \frac{\alpha}{\kappa} - P\right) dV$$

• $dH(T, P) = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dH}{dP}\right)_T dP = C_P + \left(\frac{dH}{dP}\right)_T dP$

Come posso scrivere queste secondo derivata in modo più semplice?

- Abbiamo capito quando le variazioni di queste proprietà sono importanti, ossia quando proviamo delle variazioni importanti di H, U, S . ② 20/3

	gas ideali	gas reali	liquidi	solidi
effetto T	IMPORTANTE	IMPORTANTE	IMPORTANTE	IMPORTANTE
effetto P	su H, U NEISUN EFFETTO	MODERATO ($\Delta P > 5 \text{ bar}$)	SPESSE TRASCURABILE ($\Delta P > 50 \text{ bar}$)	QUASI SEMPRE TRASCURABILE ($\Delta P > 100 \text{ bar}$)
	su S	IMPORTANTE	IMPORTANTE	— / —
effetto V	NULLO	MODERATO	IMPORTANTE	IMPORTANTE

N.B. Possiamo trascurare l'effetto di P in presenza di fasi condensate.

Si vede dal grafico che per un r piccolo, quindi V piccolo, varia di tutto la U .

Avremo parlato di $\mu_{ST} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H$ coefficiente di Joule-Thomson

$$= -\frac{1}{C_p} \left(\frac{dH}{dP}\right)_T = -\frac{1}{C_p} V [1 - \alpha T]$$

Inoltre dovremo finire di calcolare l'espressione: $= \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \alpha V$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + P \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left[\frac{\alpha}{k} T - P + P \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{\alpha^2 V T}{k}$$

Se dividiamo tutto per M_m ottengo

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{\alpha^2 V_m T}{k}$$

V.B.: Otteniamo che per i solidi C_p e C_v sono quasi identici. Per liquidi possiamo venire, quindi è meglio comunque fare i calcoli.

Potenziale chimico.

① 22/3

- Dato un sistema chiuso, non reattivo, a composizione costante.

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_T dP = -S dT + V dP$$

N.B. Per sistemi isotermici

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$$

G lo consideriamo funzione di T, P e composizione, la quale è però costante, quindi:

$$G = G(T, P)$$

- Dato invece un sistema aperto, senza reazioni all'interno

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{dG}{dn_1}\right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots \left(\text{per tutti i componenti}\right)$$

\downarrow n di tutti i componenti. \downarrow

Sono uguali alle derivate parziali fatte sopra, essendo da tempo la composizione costante.

Definisco adesso $\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ il POTENZIALE CHIMICO di i.

Lo sostituisco nell'equazione:

$$= -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \left(\text{per tutti i componenti}\right)$$

Queste sono le condizioni di base dell'equilibrio termodinamico.

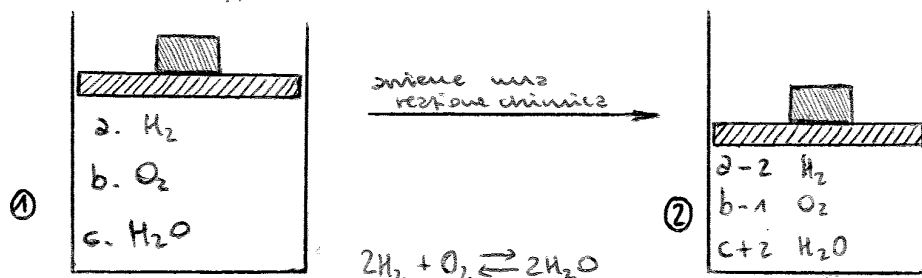
E' una trasformazione reversibile perché i primi due termini sono presi da un caso reversibile.

Per questo motivo non possiamo avere reazioni, per rendere reversibile il sistema.

- Noi l'abbiamo calcolato supponendo che fosse una trasformazione reversibile, cosa che però è ininfluente perché questo risultato ottenuto è indipendente dal tipo di trasformazione.

La domanda allora è: Perché non consideriamo direttamente sempre un caso reversibile ma facciamo la distruzione?

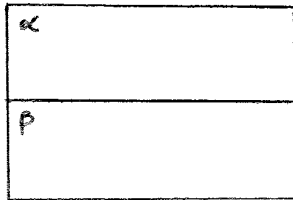
- Per rispondere supponiamo di avere un sistema a T e P costanti.



- Prendiamo un sistema formato da più fasi:

②

22/3



$$G = G^\alpha + G^\beta$$

da cui

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

Io so che $dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$

$$dG^\beta = -S^\beta dT^\beta + V^\beta dP^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Se consideriamo un sistema, come già detto, multiphase, aggiungendo però la condizione di EQUILIBRIO MECCANICO e TERMICO, quindi

EQ. MECCANICO $P^\alpha = P^\beta = P$

EQ. TERMICO $T^\alpha = T^\beta = T$

Bisogna togliere gli spicci dalle temperature e pressioni.

Quindi, tornando al discorso centrale

$$dG = \sum_\varphi (-S^\varphi dT + V^\varphi dP + \sum_i \mu_i^\varphi dn_i^\varphi) = \text{scindiamo le sommatorie}$$

$$= -\sum_\varphi S^\varphi dT + \sum_\varphi V^\varphi dP + \sum_\varphi \sum_i \mu_i^\varphi dx_i^\varphi$$

è la somma delle entalpie delle varie fasi.

$$SdT$$

è la somma dei volumi delle varie fasi.

$$VdP$$

Obteniamo

$$dG = -SdT + VdP + \sum_\varphi \sum_i \mu_i^\varphi dn_i^\varphi$$

In una situazione di equilibrio termico e meccanico, una variazione, dG è dato da questa espressione.

- Consideriamo ora delle trasformazioni a T costante e P costante.

Abbiamo detto che $dG < 0$ per trasformazioni naturali

$$dG = 0 \text{ per equilibrio}$$

$$dG = -\sum_{\varphi} S^\varphi dT + \sum_{\varphi} V^\varphi dP + \sum_{\varphi} \sum_i \mu_i^\varphi dn_i^\varphi = \sum_{\varphi} \sum_i \mu_i^\varphi dn_i^\varphi = 0$$

La definizione del potenziale chimico è

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{T, P, n_j, i}$$

A seconda della convenienza, lo considereremo come funzione di

COMPOSIZIONE $\mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots)$

FRAZIONE MOLARE $\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$

Inoltre

$$G = nG_m$$

da cui $\mu \left(\frac{dG}{dn} \right)_{T, P} = G_m$

In un intervallo di tempo $\Delta t \rightarrow \Delta n_{g_i} = \Delta n_i = \nu_i \Delta \xi$

③ 22/3

Scritto in termini differenziali

$$dt \quad dn_{g_i} = dn_i = \nu_i d\xi$$

Sostituendo questo per valutare il dn_i nella prima equazione.

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

essendo che $\frac{dG}{d\xi} = 0$

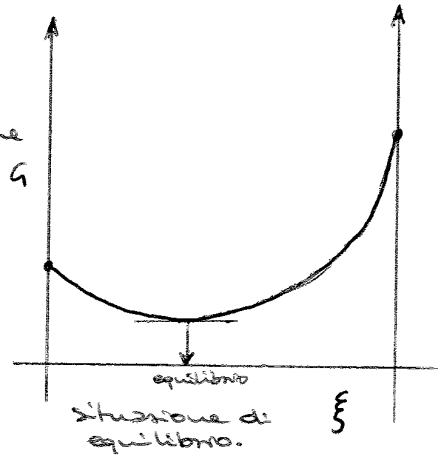
- La condizione di equilibrio termodinamico è

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

- Invece la condizione di trasformazione naturale è

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

Questo equivale a $\Delta_r G$, il ΔG di reazione.



Sappiamo che

$$M_i^{(d)} = M_i^{(R)}(T, P, X_1^{(d)}, X_2^{(d)}, \dots)$$

Quindi sappiamo che sono relazioni che legano queste variabili tra loro.

- Facciamo il conto di quante sono le variabili indipendenti (ν).

$$\nu = \underbrace{2 + \varphi C}_{\text{variabili totali}} - \underbrace{\varphi}_{\text{relazioni di componenti}} - \underbrace{(C\varphi - C)}_{\text{relazioni di equilibrio}} = \underbrace{C + 2}_{\text{componenti}} - \underbrace{\varphi}_{\text{P, T (fattori fisici)}} - \underbrace{\varphi}_{\text{tras parenti}}$$

- Se aggiungiamo però la presenza di reazioni chimiche interne al sistema definiamo R il numero di reazioni chimiche.

Così accade?

Ogni reazione chimica impone una relazione d'equilibrio aggiuntiva.

$$\sum_i \nu_i^{(r)} M_i = 0$$

Quindi nell'equazione sopra, devo togliere anche il numero di reazioni dovute alle reazioni chimiche (r).

Diretta cioè

$$\nu = C + 2 - \varphi - r$$

- Un problema però si presenta quando si ha a che fare con ioni, in quanto non è possibile variare liberamente a piacere la composizione. Devo quindi aggiungere due vincoli:

- deve essere preservata l'ELETTRONEUTRALITÀ.
- devo considerare le CONDIZIONI STECHIOMETRICHE.

Le equazioni derivanti da questi due vincoli sono un certo numero α . Queste equazioni sono dei vincoli in più, di conseguenza:

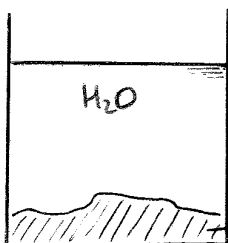
$$\nu = C + 2 - \varphi - r - \alpha$$

Infine, se definisco $C^* = C - r - \alpha$, ottengo la forma iniziale della relazione, ossia

$$\nu = \underbrace{C^* + 2}_{\text{componenti chimici indipendenti}} - \varphi$$

Esempio:

Applichiamo la regola delle fasi al seguente sistema a saturo.



$$C = 2$$

$$\varphi = 2$$

$$r = \alpha = 0$$

$$\nu = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

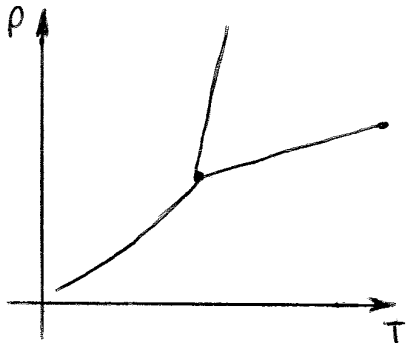
Questo significa che due variabili interne determinano tutte le altre.

Quindi

$$\nu = 7 + 2 - 1 - 2 - 2 = 4$$

- Applichiamo tutto questo a

Sistemi monocomponente:



$$C = 1 \quad \nu = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

Quando siamo nei campi di una sola fase:

$$\nu = 1 + 2 - 1 = 2$$

Te P determinano tutte le altre intensive

Quando siamo nei campi di due fasi:

$$\nu = 1 + 2 - 2 = 1 \quad (\text{tutte linee})$$

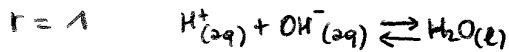
Fisso per esempio T, e fisso di conseguenza tutte le intensive.

Quando siamo nel punto triplo:

$$\nu = 1 + 2 - 3 = 0 \quad (\text{nel punto triplo})$$

Non fissiamo niente, perché è per forza il PUNTO TRIPLO.

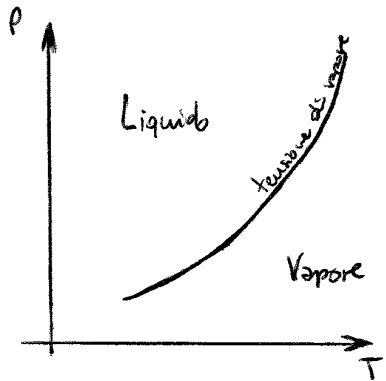
In realtà per l'acqua



$$\nu = C + 2 - \varphi - r - a = 3 + 2 - \varphi - 1 - 1 = 3 - \varphi$$

è fisso, rimane uguale.

- Sistemi monocomponente alle condizioni di equilibrio bifase:



essendo all'equilibrio

$$\mu^L = \mu^V$$

Inoltre per un sistema monocomponente

$$\mu = G_m$$

quindi

$$G_m^L = G_m^V$$

Quindi

$$\left(\frac{dG_m}{dT}\right)_P = -S \quad \left(\frac{dG_m}{dP}\right)_T = V$$

$$-S_m^V dT + V_m^V dP = -S_m^L dT + V_m^L dP$$

$$+(S_m^V - S_m^L) dT = +(V_m^V - V_m^L) dP$$

otteniamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^V - S_m^L}{V_m^V - V_m^L} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Sappiamo che $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$

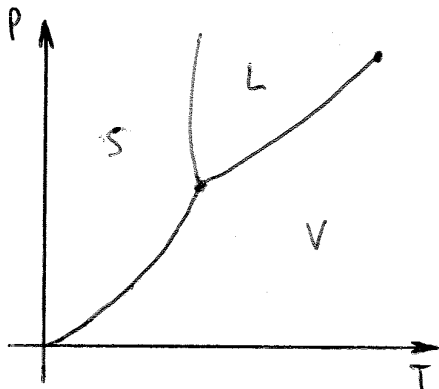
Quindi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Mette in relazione la derivata della curva del grafico con $\Delta H, \Delta V, T$.

EQUAZIONE DI CLAPEYRON.

(vale per qualunque transizione di fase). → MONOVARIANTE



• Consideriamo S-V e L-V

$$\Delta H_{S \rightarrow V} > 0 \quad \text{è sempre positivo}$$

$$\Delta H_{L \rightarrow V} > 0$$

$$\Delta V_{L \rightarrow V} > 0 \quad \text{è sempre positivo}$$

$$\Delta V_{S \rightarrow V} > 0$$

Quindi il rapporto $\frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} > 0$

Quindi la linea ha pendenze positive per le transizioni (liquido - vapore) (solido - vapore)

• Consideriamo S-L

$$\Delta H_{S \rightarrow L} > 0$$

$$\Delta V_{S \rightarrow L} \geq 0 \quad \text{però è } \approx 0 \text{ perché piccolissimo.}$$

Quindi questa pendenza è sempre estremamente alta, cioè quasi sempre verticale.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} = \frac{P \Delta H_m}{T^2 R}$$

Essendo $\Delta V_m = V_m^V - V_m^L \approx V_m^V \approx \frac{RT}{P}$

• Consideriamo S-V e L-V

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{da cui} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

dove P è la TENSIONE DI VAPORE, ossia la pressione di equilibrio in un sistema monovariante

Questa equazione è utile per calcolare P al variare di T:

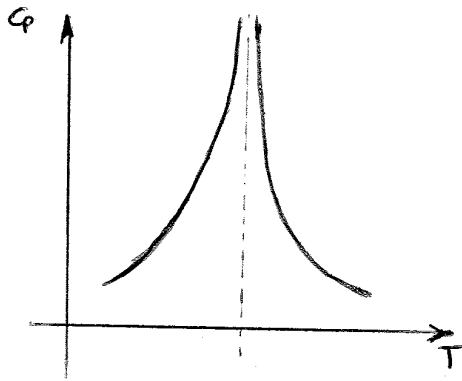
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{dove } \Delta H_m \text{ è l'entalpia media}$$

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta H_m}{RT_1} - \frac{\Delta H_m}{RT_2} = a - \frac{b}{T}$$

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON.

(vale quando una delle due fasi è vapore a bassa P.) (GAS PERFETTO).

• **TRANSIZIONI LAMDA 2**: Simili a quelle del secondo ordine $\Delta H = \Delta V = 0$.



Questo tipo di transizioni si hanno per esempio nelle fasi che cambiano comportamento magnetico.

Equazioni di Stato.

$P, T, V_m, U_m, H_m, S_m, A_m, G_m$.

Le equazioni di stato ci consentono di valutare ognuna di queste variabili in funzione di altre due di queste variabili.

Solitamente vengono espresse tutte le variabili in funzione di P e T .

Un sistema viene completamente definito fornendo due equazioni di stato.

VOLUMETRICA

$$V_m = V_m(P, T)$$

TERMICA

$$H_m = H_m(P, T)$$

Posso inoltre avere fornito una EQUAZIONE DI STATO FONDAMENTALE. In questo mi basta quella per calcolare tutte le altre variabili. Ad esempio, con $G_m(T, P)$:

• Nota G posso trovare subito S :

$$S_m = - \left(\frac{dG_m}{dT} \right)_P$$

• Trovo V :

$$V_m = \left(\frac{dG_m}{dP} \right)_T$$

• Trovo H :

$$H_m = G_m + TS_m$$

• Trovo U :

$$U_m = H_m - PV_m$$

• Trovo A :

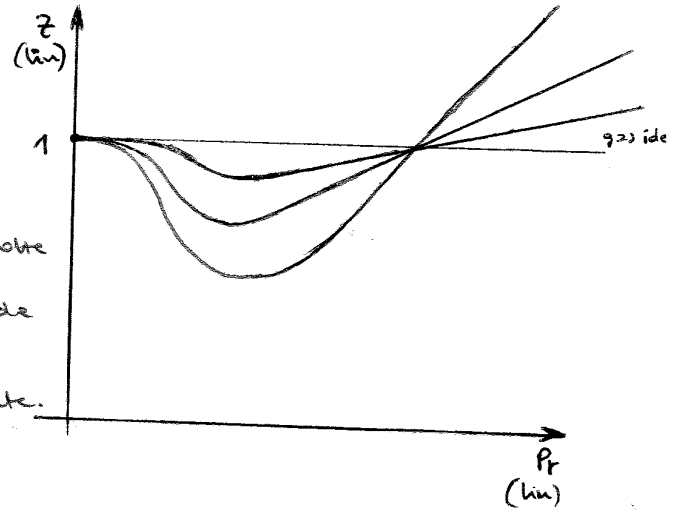
$$A_m = U_m - TS_m$$

Arriviamo quindi al valore di ogni altra variabile.

$$z = z(P_r, T_r)$$

LEGGI degli STATI CORISPONDENTI
(a 2 parametri)

Con temperature ridotte via via crescenti, la deviazione tende a scomparire, e il comportamento è sempre più crescente.



L'incertezza è più elevata nel secondo caso, ossia nella forma ridotta.

N.B. A volte è possibile trovare questa scritta:
 $z_c = f(w)$
 w è il fattore zcentrico o di Pitzer.
 $w = -1 - \log_{10} P_{0,r} \Big|_{T_r=0,7}$ (NON DA SAPERE)

Formulazioni Analitiche delle equazioni di stato.

- del viriale (è più semplice).

Deriva dalla meccanica statistica, ed aggiunge dei termini di correzione all'equazione di stato normale, considerando le interazioni tra molecole.

$$P V_m = R T \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right)$$

Interazioni
tra coppie di
molecole

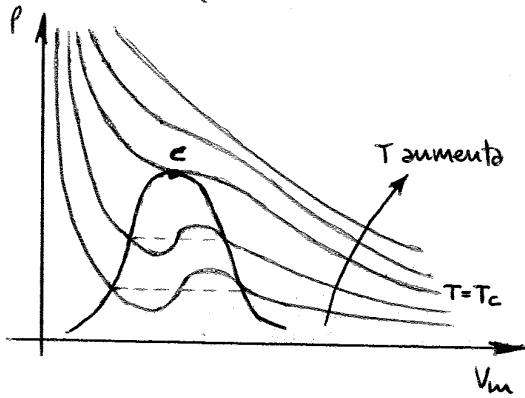
Interazioni
tra 3
molecole

Interazioni
tra 4
molecole

In generale si considera solo il primo termine $\left(\frac{B(T)}{V_m}\right)$, e si trascurano quelli successivi.

N.B. Il problema è che non può prevedere la transizione L-V.

Orizzale dell'equazione di Van der Waals



① 8/4

Si nota come, all'aumentare di T , l'entità di minimo e massimo diminuisce fino a scomparire.

Come si può vedere, c è caratterizzato da:

- derivata prima = 0 (tangente orizzontale)
- derivata seconda = 0 (flesso)

• Stiamo dunque ponendo 3 condizioni al punto c :

1) L'equazione di Van der Waals nel punto critico, ossia

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2}$$

2) La derivata prima uguale a 0 nel punto c , ossia

$$\left(\frac{dP}{dV_m}\right)_T = 0 \quad \text{questo comporta} \quad \left(\frac{dP}{dV_m}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + 2\frac{a}{V_{m,c}^3} = 0$$

di conseguenza, l'equazione da soddisfare è

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3}$$

3) La derivata seconda uguale a 0 nel punto c , ossia

$$\left(\frac{d^2P}{dV_m^2}\right)_T = 0 \quad \text{questo comporta} \quad \left(\frac{d^2P}{dV_m^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - 3\frac{2a}{V_{m,c}^4} = 0$$

di conseguenza, l'equazione da soddisfare è

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} = \frac{3a}{V_{m,c}^4}$$

Sappiamo che questi diagrammi sono quasi uguali per tutti i fluidi, l'unica cosa che cambia è c .

Proviamo allora a mettere in relazione tra loro queste 3 relazioni appena trovate con l'equazione di Van der Waals.

Inizio dividendo 2 per 3:

$$\frac{\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} \cdot \frac{(V_{m,c} - b)^3}{RT_c}}{\frac{2a}{V_{m,c}^3} \cdot \frac{V_{m,c}^4}{3a}} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \cdot \frac{V_{m,c}^4}{3a}$$

ottergo

$$V_{m,c} - b = \frac{2}{3} V_{m,c} \quad \text{da cui} \quad V_{m,c} = 3b$$

Sono state sviluppate delle modifiche dell'equazione, però più accurate.

② 8/4

$$P = \frac{RT}{(V_m - b) \left(V_m^2 + XbV_m + Yb^2 \right)}$$

Ad esempio, questa espressione è più accurata e più lunga. (a e b cambiano valore rispetto a Van der Waals, però hanno lo stesso significato fisico).

Si parla di **EQUAZIONI DI STATO CUBICHE**.

Di queste equazioni, ognuna con diversi coefficienti, hanno avuto successo:

1. Redling - Kwong RK
 2. Soave - Redling - Kwong SRK
 3. Peng - Robinson PR
- } le due più usate.

Vediamole nel dettaglio:

	X	Y	a	b
RK	1	0	$0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c \sqrt{T_r}}$ <small>← pressione critica</small> <small>↓ temperatura ridotta</small>	$0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$
SRK	1	0	$0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1+f] \cdot (1-\sqrt{T_r})^2$ dove $f = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2$ (w → fattore acentrico)	$0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$
PR	2	-1	$0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1+g \cdot (1-\sqrt{T_r})]^2$ dove $g = 0,374 - 1,542w - 0,2699w^2$	$0,0778 \frac{R T_c}{P_c}$

L'equazione di Van der Waals, come anche queste equazioni, è corrispondente alla legge degli stati corrispondenti a 2 parametri (z = costante).

Queste equazioni, come detto precedentemente, sono però più accurate.

Quindi

$$A_{m,v} - A_{m,L} = \int_L^v dA_m = - \int_L^v P dV_m$$

③ 8/4

Le nostre condizioni di equilibrio diventano:

$$-(A_{m,v} - A_{m,L}) = P(V_{m,v} - V_{m,L})$$

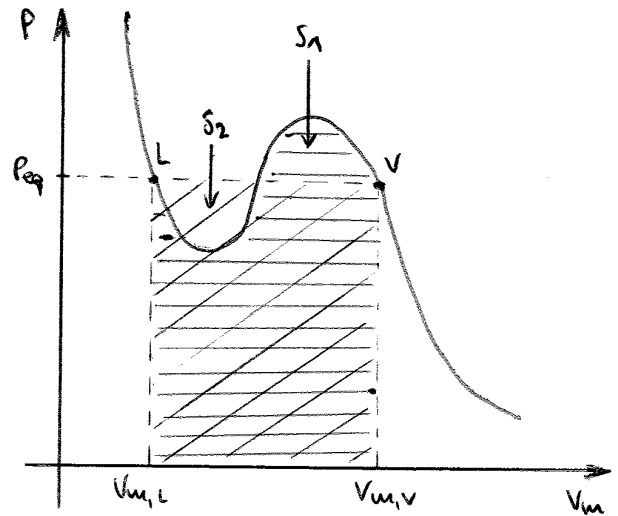
$$\int_L^v P dV_m = P(V_{m,v} - V_{m,L})$$

Interpretando graficamente:

Quando sono uguali queste due aree?

Quando l'area $S_1 = S_2$.

Di conseguenza devono essere per forza uguali.



Funzioni residue / scostamento dall'idealità:

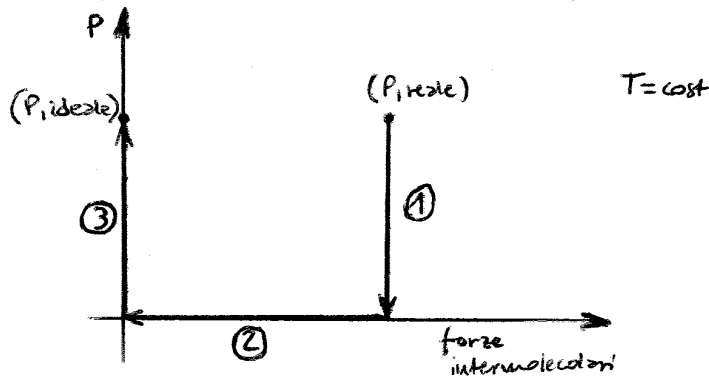
Sono funzioni che ci dicono quanto il comportamento è lontano da quello ideale.

Consideriamo l'entropia H . Come si relaz. la funzione di scostamento?

$$\underbrace{H_{m}(T,P)}_{\text{comportamento reale}} - \underbrace{H_{m}^{ig}(T,P)}_{\text{comportamento ideale}}$$

N.B. Una sostanza si comporta da gas ideale quando le interazioni tra le molecole sono nulle.

Rappresentiamo la situazione graficamente:



$$H_m(T,P) - H_m^{ig}(T,P) =$$

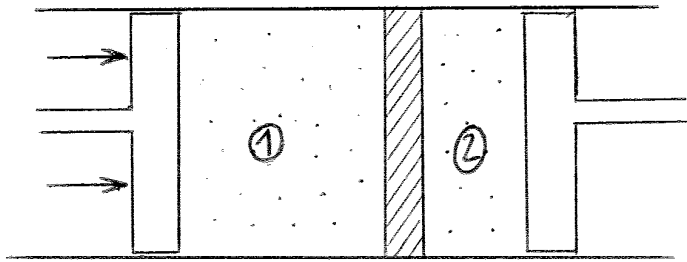
$$= H_m(T,P) - H_m(T,0) + \quad \text{①}$$

$$+ H_m(T,0) - H_m^{ig}(T,0) + \quad \text{②}$$

$$+ H_m^{ig}(T,0) - H_m^{ig}(T,P) \quad \text{③}$$

Esempio 1

① 10/4



① $T_1 = 135 \text{ K}$
 $P_1 = 20 \text{ MPa}$ da cui $h_1 = 153 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

② $P_2 = 0,4 \text{ MPa}$ → $T_2 = 94 \text{ K}$
 $h_2 = h_1$ $X_{\text{liq}} = 0,5$
 (tracce grafico)

Un altro metodo è l'utilizzo dello scostamento dall'ideale.

Suoi note $P_{\text{crit}} = 3,394 \text{ MPa}$
 $T_{\text{crit}} = 126,2 \text{ K}$
 $C_{p,m}^* = 29 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

$$H_{m,2} - H_{m,1} = 0 = \underbrace{(H_{m,2} - H_{m,2}^{\text{ig}})}_{\text{①}} + \underbrace{(H_{m,2}^{\text{ig}} - H_{m,1}^{\text{ig}})}_{\text{②}} + \underbrace{(H_{m,1}^{\text{ig}} - H_{m,1})}_{\text{③}}$$

③. $H_{m,1}^{\text{ig}} - H_{m,1}$

$P_1 = 20 \text{ MPa}$
 $T_1 = 135 \text{ K}$ → $\begin{cases} P_1 \text{ ridotta} = 5,89 \text{ MPa} \\ T_1 \text{ ridotta} = 1,07 \text{ K} \end{cases}$

$$\frac{H_{m,1}^{\text{ig}} - H_{m,1}}{T_c} = 8,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \longrightarrow H_{m,1}^{\text{ig}} - H_{m,1} = 1047 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 4382,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

②. $H_{m,2}^{\text{ig}} - H_{m,1}^{\text{ig}} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^{\text{ig}} dT = C_{p,m}^* (T_2 - T_1)$

$P_2 = 0,4 \text{ MPa}$ → $P_{\text{ridotta}2} = 0,12$ $T_2 = T_1 \cdot T_c = 96 \text{ K}$
 $T_{\text{ridotta}} = 0,76$

$$H_{m,2}^{\text{ig}} - H_{m,1}^{\text{ig}} = -1134 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

① $\frac{H_{m,2}^{\text{ig}} - H_{m,2}}{T_c} = 6,15 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$

Quindi $H_{m,2} - H_{m,2}^{\text{ig}} = 4382 - 1134 = 3248 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

Finora abbiamo esaminato il comportamento termodinamico delle sostanze pure.

① 12/4

Questo significa che possiamo determinare uno stato di riferimento per entalpia, ecc. e tutti i valori dipendono da quel riferimento preso.

In caso di miscele, possiamo scegliere uno stato di riferimento per ogni sostanza.

• Supponiamo di avere 2 che tre con un sistema con una sostanza:

Dato una trasformazione a $P = \text{cost}$, e da $T_1 \geq T_2$

Essendo $P = \text{cost}$, l'entalpia dipende dalla sola T .

Di conseguenza $q_p = \Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \approx C_p (T_2 - T_1)$



Per determinare T_1 e T_2 , devo determinare in primo luogo il valore di riferimento usato nella tabella.

Quindi $T_{ref} \rightarrow H_{ref}$, e l'entalpia lo definiamo $H(T) = H_{ref} + C_p (T - T_{ref})$

• Supponiamo ora di avere 2 che tre con un sistema con 2 sostanze (a, b):

Se prendiamo in considerazione la medesima trasformazione, in questo caso:

$$q_p = \Delta H = \Delta H^a + \Delta H^b = C_p^a (T_2 - T_1) + C_p^b (T_2 - T_1)$$

quindi $T_{ref}^{(a)} \leftrightarrow H_{ref}^{(a)} \rightarrow H^{(a)}(T) = H_{ref}^{(a)} + C_p^a (T - T_{ref}^{(a)})$
 $T_{ref}^{(b)} \leftrightarrow H_{ref}^{(b)} \rightarrow H^{(b)}(T) = H_{ref}^{(b)} + C_p^b (T - T_{ref}^{(b)})$

Se valuto il salto di entalpia complessivo:

$$q_p = \Delta H^{(a)} + \Delta H^{(b)} =$$

$$= H_{ref}^{(a)} + C_p^a (T_2 - T_{ref}^{(a)}) - H_{ref}^{(a)} - C_p^a (T_1 - T_{ref}^{(a)}) + H_{ref}^{(b)} + C_p^b (T_2 - T_{ref}^{(b)}) - H_{ref}^{(b)} - C_p^b (T_1 - T_{ref}^{(b)})$$

Per ognuna delle specie posso scegliere uno stato di riferimento.

Otteniamo quindi $C_p^a (T_2 - T_1) + C_p^b (T_2 - T_1)$

Tutto questo vale se non ho reazioni chimiche. In questo specifico caso posso quindi scegliere a piacere il valore di riferimento.

• Se abbiamo invece una reazione chimica:



$$q_p = \Delta H \approx -480 \text{ kJ} = H_{fin} - H_{in} = 2H_{m,H_2O} - H_{m,O_2} - 2H_{m,H_2}$$

• Diamo la definizione di **STATO STANDARD** per una sostanza pura:

È lo stato in cui la nostra sostanza si trova alla temperatura T di nostro interesse e alla pressione $P_0 = 1 \text{ bar}$.

Inoltre, se stiamo parlando di un gas, deve inoltre essere allo stato ideale.

Dallo stato standard, valutiamo le **PROPRIETÀ STANDARD**, indicate come segue:

$V_{m,T}^\circ$ Volume molare alla P standard e alla temperatura T .

↓
come già detto, stiamo con le interazioni in interazione nulla.

Ad esempio:



② 12/4

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_f H_{T, \text{CO}_2}^\circ = H_{m, T, \text{CO}_2}^\circ - H_{m, T, \text{C}}^\circ - H_{m, T, \text{O}_2}^\circ \quad \text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 \\ \Delta_f H_{T, \text{H}_2}^\circ = H_{m, T, \text{H}_2}^\circ - H_{m, T, \text{H}_2}^\circ \quad \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 \\ \Delta_f H_{T, \text{CO}}^\circ = H_{m, T, \text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} H_{m, T, \text{O}_2}^\circ - H_{m, T, \text{C}}^\circ \quad \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} \\ \Delta_f H_{T, \text{H}_2\text{O}}^\circ = H_{m, T, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{1}{2} H_{m, T, \text{O}_2}^\circ \quad \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ + \Delta_f H_{\text{H}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \\ &= H_{\text{CO}_2}^\circ - \cancel{H_{\text{C}}^\circ} - \cancel{H_{\text{O}_2}^\circ} + H_{\text{H}_2}^\circ - H_{\text{H}_2}^\circ - H_{\text{CO}}^\circ + \cancel{H_{\text{C}}^\circ} + \frac{1}{2} \cancel{H_{\text{O}_2}^\circ} - H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \cancel{H_{\text{H}_2}^\circ} + \frac{1}{2} \cancel{H_{\text{O}_2}^\circ} \end{aligned}$$

Sommando le entalpie di formazione ottengo gli stessi risultati che se sommassi le entalpie assolute delle specie che entrano nella reazione.

Questo ci permette di definire una **SCALA DI ENTALPIA CONVENZIONALE**.

Posso scegliere arbitrariamente il valore di entalpia di un elemento, tutto questo si elide.

Posso definire $\left\{ \begin{array}{l} H_{m, 298}^\circ = 0 \quad \text{per elementi nel loro stato più stabile} \\ H_{m, 298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ \end{array} \right.$

Consideriamo $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
 $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \cancel{H_{\text{H}_2}^\circ} - \frac{1}{2} \cancel{H_{\text{O}_2}^\circ}$
 298K.

Posso usare una T diversa. Come faccio?

$$H_{m, T}^\circ = H_{m, 298}^\circ + \underbrace{\int_{298}^T C_{p,m}^\circ dT}_{\text{correzione per la pressione.}}$$

Supponiamo di conoscere $\Delta H_{T_1}^\circ$ ad una certa T_1 .

Vogliamo valutare ad una T_2 diversa. Come faccio?

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^\circ &= \sum_i \nu_i H_{m, T_2, i}^\circ = \sum_i \nu_i \left[H_{m, T_1, i}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_{p, m, i}^\circ dT \right] = \\ &= \sum_i \nu_i H_{m, T_1, i}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{p, m, i}^\circ dT = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p, m}^\circ dT = \end{aligned}$$

Essendo $\sum_i \nu_i C_{p, m, i}^\circ = \Delta C_{p, m}^\circ = C_{p, m, pr}^\circ - C_{p, m, reaz}^\circ$ dunque

$$= \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_{p, m, pr}^\circ dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p, m, reaz}^\circ dT \rightarrow \text{de diventa} + \int_{T_2}^{T_1} C_{p, m, reaz}^\circ dT$$

↓
②

↓
③

↓
①

Abbiamo parlato dell'entropia standard. Come ricavare le entropie standard di altre miscele di stato (come S e U)? ① 15/4

Per quanto riguarda il primo principio, in quanto il calore di reazione ($\Delta_r H^\circ$) può essere misurato, e si può risalire quindi all'entropia.

Per l'entropia però questo non si può fare, essendo che $ds = \frac{dq}{T}$ vale solamente nel caso di processi reversibili.

Di conseguenza in genere questa relazione non è valida, ed S non può quindi essere misurato in questo modo.

Quindi come facciamo?

• Usiamo il **TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA**:

La variazione di entropia di una trasformazione isoterma che coinvolge solo sostanze in equilibrio interno (nello stato termodinamico più stabile in quelle determinate condizioni), tende a 0 quando la temperatura tende a 0.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

In questo modo possiamo arrivare al ΔS .

Possiamo scegliere arbitrariamente il valore di entropia degli elementi, come anche per l'entropia.

$$S_{m,i,0}^{\circ} \text{ (alla } P = 1 \text{ bar e } T = 0 \text{ K)} = 0$$

E questo vale per ogni ELEMENTO nello stato di riferimento più stabile.

Nel caso invece di un composto, quanto resta?

Supponiamo di voler valutare il ΔS a $T = 0 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ bar}$ di

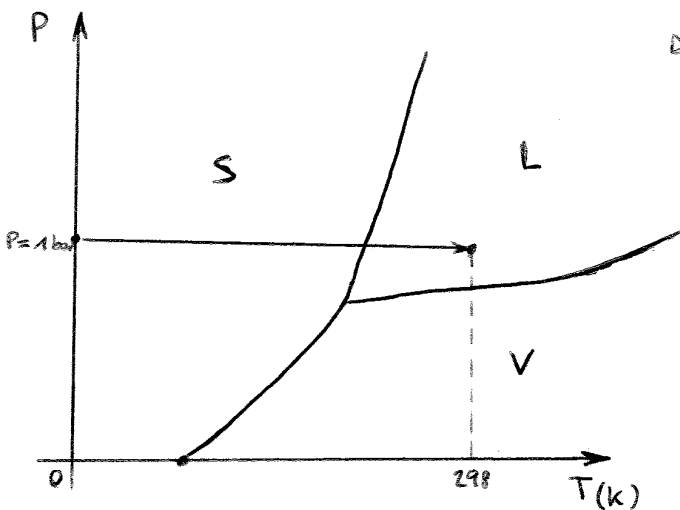


$$\underbrace{\Delta S^\circ}_{=0} = S_{m,H_2O,0}^\circ - \frac{1}{2} S_{m,O_2,0}^\circ - \underbrace{S_{m,H_2,0}^\circ}_{=0}$$

↓
Sanz. di conseguenza uguale a 0.

Di conseguenza anche l'entropia dei composti deve essere pari a 0.

• Se invece abbiamo bisogno di valutare l'entropia ad una determinata $T \neq 0$?



Dividiamo la trasformazione in 3 intervalli:

$$S_{m,298}^\circ - S_{m,0}^\circ = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{pm}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{298K} \frac{C_{pm}}{T} dT$$

solido liquido

Calcoliamo in questo modo l'entropia a 298 K, come anche quella a qualsiasi altra T.

• Una volta trovata l'entropia convenzionale, possiamo calcolare quella di reazione

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum \nu_i S_{m,i,T}^\circ$$

• Come calcoliamo invece G?

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i G_{m,i,T}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{i,T}^\circ \text{ ed essendo } G_{m,i,T}^\circ = H_{m,i,T}^\circ - T S_{m,i,T}^\circ, \text{ ottengo}$$

$$= \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

• Per una MISCELA DI GAS REALI:

• Calcoliamo μ_i .

Su tempi lunghi gli urti in un gas ideale sono infinitesimi, quindi ogni gas non risente delle interazioni molecolari. È come se occupasse da solo tutto il contenitore.

$$P_i V = n_i R T$$

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

$\xrightarrow{\text{pressione parziale}}$ $\xrightarrow{\text{pressione totale}}$

si comporta come un gas puro alla stessa T.

Componente i puro, in condizioni ideali, a T miscela e $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Fatto ciò, possiamo applicare l'equazione di equilibrio



Scriviamo l'equazione di equilibrio

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B =$$

Esprimiamo μ in funzione delle P parziali:

$$0 = c\mu_C^\circ + cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + d\mu_D^\circ + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - a\mu_A^\circ - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - b\mu_B^\circ - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ}$$

Raccogliamo ora tutti i termini μ° , e porto i coefficienti dentro il logaritmo:

posso scrivere come $\sum \nu_i \mu_i^\circ$

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \left[\ln \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c + \ln \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d - \ln \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right)^a - \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right)^b \right] =$$

$$= -RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ} \right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right)^b}$$

Ricordiamo che $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i \mu_{i,T}^\circ = \Delta_r G_T^\circ$

Quindi

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ} \right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right)^b}$$

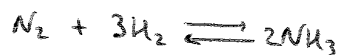
K_p° → COSTANTE DI EQUILIBRIO STANDARD.
(produttoria)

Cioè $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ quindi $K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$ → $\left[\begin{array}{l} \text{Se } \nu_i \text{ è un reagente è negativo,} \\ \text{e quindi va sotto, se è un} \\ \text{prodotto è positivo, e quindi} \\ \text{va sopra.} \end{array} \right]$

Isolando la costante:

$$\left. \begin{array}{l} K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}} \\ K_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = K_p^\circ (P^\circ)^{\sum \nu_i} \end{array} \right\} \text{funzione solo di T.}$$

Esempio:



$$K_p^\circ = \frac{(P_{NH_3}/P^\circ)^2}{(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \cdot (P^\circ)^2$$

$$\text{Quindi } K_p = K_p^\circ \cdot (P^\circ)^{-2} = K_p^\circ \cdot (1 \text{ bar})^{-2}$$

Esempio: $N_2 \rightleftharpoons 2N$
 per $\Delta_r H_T^\circ > 0$ a basse T prevale N
 $\Delta_r H_T^\circ > 0$ ad alte T prevale S

• Studiamo l'effetto della T sulla costante di equilibrio:

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} \quad (K_p^\circ \text{ è funzione solo di } T)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = -\frac{1}{RT} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^\circ) + \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^\circ) &= \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i \cdot G_{m,i}^\circ \right) = \\ &= \sum_i \nu_i \frac{dG_{m,i}^\circ}{dT} - S_m dT + V_m dP = dG_m \end{aligned}$$

$$-\sum_i \nu_i dG_{m,i}^\circ = -\Delta_r S_T^\circ \quad \left(\frac{dG_m}{dT} \right)_P = -S_m$$

$$\text{diventa} = \frac{1}{RT} \Delta_r S_T^\circ + \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} T \Delta_r S_T^\circ + \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = \frac{T \Delta_r S_T^\circ + \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_p^\circ = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} \quad \text{EQUAZIONE DI VAN'T HOFF}$$

La costante di equilibrio varia in questo modo con la temperatura.

Possiamo integrare:

$$d(\ln K_p^\circ) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT$$

$$\frac{\ln K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_p^\circ = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} \quad \begin{array}{ll} \Delta_r H_T^\circ > 0 & K_p \text{ cresce con } T \quad (\text{aumentano i prodotti}) \\ \Delta_r H_T^\circ < 0 & K_p \text{ decresce con } T \quad (\text{aumentano i reagenti}) \end{array}$$

Come si procede per calcolare la composizione di equilibrio di una miscela di gas ideali?

Esempio:

T	A_1, A_2, A_3, \dots
P	$\sum_i \nu_i A_i$
	N_{H_2}, N_{O_2}, \dots

Vogliamo valutare la composizione di equilibrio.

1) Calcolare $K_p^\circ(T)$.

Come facciamo? Ci sono due metodi:

• I metodo:

a) Calcolare la costante a $25^\circ C$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298,i}^\circ$$

b) Calcolare $K_p^\circ(298) = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT}}$

c) Calcolare $K_{m,i}^\circ(T) = K_{m,i,298}^\circ + \int_{298}^T C_{p,m}^\circ(T) dT$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

$$\frac{\ln K_p^\circ(T)}{K_p^\circ(298)} = \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT$$

Esempio:



$T = 25^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ bar}$

$K_{p, 25^\circ\text{C}} = 0,148$

Calcoliamo il grado di dissociazione di N_2O_4

① 17/4

Soluzione:

	inizio	equilibrio	$X_{i, \text{eq.}}$
N_2O_4	1	$1 - \xi$	$\frac{1 - \xi}{1 + \xi}$
NO_2	0	$+ 2 \xi$	$\frac{2 \xi}{1 + \xi}$
totale		$1 + \xi$	

Sapendo che

$$K_p^\circ = \frac{(P_2/P^\circ)^2}{(P_1/P^\circ)}$$

$P_i = X_i P$

Ci sarebbero 2 soluzioni, però scartiamo subito quella col meno.

$$K_p^\circ = \frac{\left(\frac{P}{P^\circ} \cdot \frac{2\xi}{1+\xi}\right)^2}{\left(\frac{P}{P^\circ} \cdot \frac{1-\xi}{1+\xi}\right)} = \frac{P}{P^\circ} \cdot \frac{4\xi^2}{(1-\xi^2)}$$

da cui

$$\xi = \sqrt{\frac{K_p^\circ}{4\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + K_p^\circ}} = 0,189$$

da cui:

$X_1 = 0,682 = 1 - \xi$

$X_2 = 0,318 = 2 \xi$

• Se facciamo variare la pressione P , cosa cambia?

EFFETTO P:

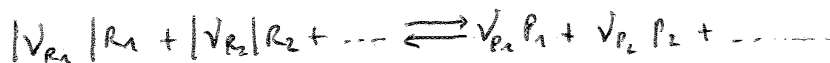
P, bar	ξ	X_2
1	0,189	0,318
10	0,061	0,115
0,2	0,385	0,566

Aumentare la P riduce la conversione di moli da reagenti a prodotti.

Questo comportamento è generale? Per capirlo prendiamo K_x :

$$K_x = \frac{X_{P_1}^{\nu_{P_1}} \cdot X_{P_2}^{\nu_{P_2}} \cdot \dots}{X_{R_1}^{\nu_{R_1}} \cdot X_{R_2}^{\nu_{R_2}} \cdot \dots}$$

Riferito al caso



Qual è l'effetto di P sulla K_x ?

$$K_x = \frac{K_p}{P^{\sum \nu_i}}$$

• Se $\sum \nu_i > 0$ moli prodotti > moli reagenti K_x decresce con P .

L'equilibrio si sposta verso i reagenti al crescere di P .
Diminuisce la concentrazione dei prodotti, aumenta quella dei reagenti.

EFFETTO T: Modificando la temperatura T, varia direttamente la K_p .

② 17/4

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

Consideriamo:

$-\Delta_r H^\circ > 0$ (endotermica)

K_p cresce

$$K_p = \frac{P_{P_1}^{v_{P_1}} \cdot P_{P_2}^{v_{P_2}} \cdot \dots}{P_{R_1}^{v_{R_1}} \cdot P_{R_2}^{v_{R_2}} \cdot \dots}$$

L'equilibrio si sposta verso i prodotti.

$-\Delta_r H^\circ < 0$ (esotermica) K_p decresce

L'equilibrio si sposta verso i reagenti.

Esempio: Prendiamo il caso di prima, con T che passa a 125°C.

	N_2O_4	NO_2	
$\Delta_f H_{25^\circ C}^\circ$	9,2	33,2	KJ/mol
$C_{p,m}^\circ$ (fra 25-125°C)	33	23	J/molK

$$\Delta_r H_{25^\circ C}^\circ = 2\Delta_f H_{NO_2, 25^\circ C}^\circ - \Delta_f H_{N_2O_4, 25^\circ C}^\circ = 2 \cdot 33,2 - 9,2 = 57,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 2C_{p,m, NO_2}^\circ - C_{p,m, N_2O_4}^\circ = 2 \cdot 23 - 33 = 13 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_r H_{125^\circ C}^\circ = \Delta_r H_{25^\circ C}^\circ + \int_{25}^{125} \Delta_r C_p^\circ dT = 58,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ \text{ medio} = 57,85 \text{ kJ/mol}$$

perché usiamo un valore da ΔH costante.

Il sistema risponde assorbendo più calore per abbassare la T.

$$\int_{K_p^\circ(T_1)}^{K_p^\circ(T_2)} d \ln K_p^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 5,87$$

← 398K
← 298K

$$K_p^\circ(398 \text{ K}) = K_p^\circ(298) e^{5,87} = 52,5$$

E' aumentata da 0,148 a 52,5. Questo perché è fortemente endotermica ($\Delta H > 0$).

$$\xi = 0,964$$

Per ogni mole di reagente, se ne formano ξ di prodotti.
L'equilibrio risulta spostato fortemente verso dx.

Soluzioni.

① 19/4

• Cos'è una funzione omogenea di grado n ?

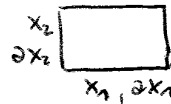
Consideriamo una funzione in più variabili

$$f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Quando possiamo dire che questa funzione è omogenea?

Se rimpiaziamo la funzione in punti $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)$ con $\lambda > 0$ costante, allora la funzione è omogenea se è uguale a $\lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_k)$.

Esempio:



$$S_1 = f(x_1, x_2) = x_1 \cdot x_2$$

$$S_2 = f(\lambda x_1, \lambda x_2) = \lambda^2 f(x_1, x_2)$$

funzione omogenea di 2° grado.

possiamo partire, ad esempio, di esempio.

$$H = H_m \cdot X \quad \text{da cui} \quad H(X) = H_m \cdot X$$

\downarrow
n° di vari

se mettiamo un multiplo di X :

$$H = \lambda X \cdot H_m \quad \text{diventa} \quad H(\lambda X) = \lambda X \cdot H_m$$

cioè $H(\lambda X) = \lambda H(X)$ funzione omogenea di 1° grado. (GRANDEZZE INTENSIVE).

Una grandezza intensiva che tipo di funzione è?

$$H_m(\lambda X) = H_m(X) \quad (\text{è la stessa})$$

Quindi è come se fosse $H_m(\lambda X) = \lambda^0 \cdot H_m(X)$ funzione omogenea di grado 0. (GRANDEZZE INTENSIVE).

Per queste funzioni (omogenee di 1° grado) vale il teorema di Eulero.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \text{ può essere vista anche come } \sum_{i=1}^k x_i \frac{df(x_1, x_2, \dots, x_k)}{dx_i}$$

lo dimostriamo:

Deriviamo a destra e sinistra parzialmente per λ .

$$\frac{d}{d\lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \frac{d}{d\lambda} \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

deriviamo questo:

$$\frac{df(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{d(\lambda x_1)} \cdot \frac{d(\lambda x_1)}{d\lambda} + \dots + \frac{df(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{d(\lambda x_2)} \cdot \frac{d(\lambda x_2)}{d\lambda} + \dots + \frac{df(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{d(\lambda x_k)} \cdot \frac{d(\lambda x_k)}{d\lambda}$$

lo riscriviamo come

$$\sum_{i=1}^k \frac{df(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{d(\lambda x_i)} \cdot x_i = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Seguendo lo stesso ragionamento, per μ_i

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \mu_i^* \quad \text{POTENZIALE CHIMICO}$$

② 19/4

• Che caratteristiche hanno tutte le grandezze estensive?

Prendiamo come esempio un sistema a P e T costanti, con un volume V di una soluzione composta da (n_1, n_2, \dots, n_k) . Mi chiedo quale sarà il volume di una miscela formata da una quantità di materiali che è 3 volte tutto.

$$V(3n_1, 3n_2, \dots, 3n_k) = 3V(n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (\text{triplicizza tutto}).$$

Questo per tutte le grandezze estensive, in quanto vale la relazione di prima?

$$Y(2n_1, 2n_2, \dots, 2n_k) = 2Y(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

di conseguenza

$$\bar{Y}_i(2n_1, 2n_2, \dots, 2n_k) = \bar{Y}_i(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Ricordiamo che

$$\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(x_1, x_2, \dots, x_{k-1})$$

$$Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

L'EQUAZIONE È
OMOLENEA
RISPETTO ALLE n_i .

Dobbiamo però avere un metodo per valutare \bar{Y}_i .

• Cerchiamo la variazione di una proprietà prima e dopo la miscelazione.

proprietà estensiva →

$$Y_i^* = n_i Y_{m,i}^*$$

soltanto i puri.

$$Y^* = \sum_{i=1}^k n_i Y_{m,i}^*$$

sistema segregato (non miscelato).

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i$$

sistema miscelato (dopo il mescolamento).

Quindi ΔY_{mix} è la differenza delle due variabili:

$$\Delta Y_{mix} = Y - Y^* = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*)$$

Le stesse grandezze è comodo esprimere, a volte, in base molare:

$$Y_{m,i}^* = \frac{Y^*}{n} = \sum_{i=1}^k x_i Y_i^*$$

$$Y_m = \frac{Y}{n} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i$$

$$\Delta Y_{m,mix} = \sum_{i=1}^k x_i (\bar{Y}_i - Y_i^*)$$