



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 731

DATA: 07/10/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa

MATERIA: Termodinamica + Esercizi

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:

Studio degli effetti sul comportamento di un sistema di calore, lavoro, energia

Applicazioni:

- conversione calore - lavoro (energetica)
- conversione energia chimica - calore (combustione)
- conversione energia chimica - lavoro (elettrochimica - pile)
- predizione degli equilibri chimici
- predizione degli equilibri di fase
- stima proprietà termodinamiche

Termodinamica di equilibrio:

considera trasformazioni in cui le condizioni si discostano di poco da quelle di equilibrio

1900 - 1940 Gibbs, Lewis, Van der Waals, Guggenheim

Termodinamica dei processi irreversibili:

condizioni non in equilibrio

1950 - 1980 Onsager, Prigogine

Sistema termodinamico:

la porzione di universo che andiamo a studiare

Ambiente esterno:

tutto quello che è al di fuori del sistema che andiamo a studiare (surroundings)

Sistema: - **aperto:** può scambiare massa con l'esterno

- **chiuso:** non può scambiare massa con l'esterno
pareti impermeabili

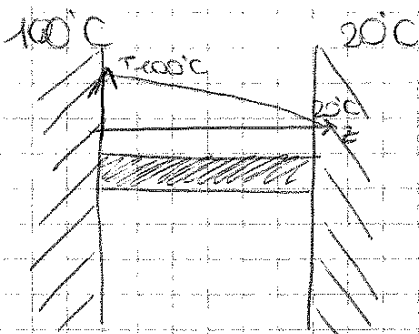
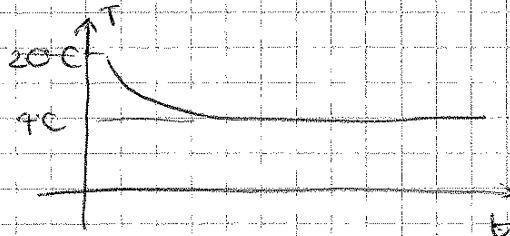
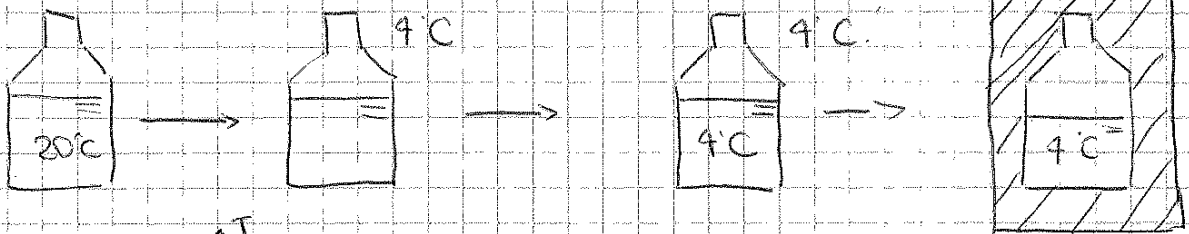
- **isolato:** sottoinsieme del sistema chiuso
non può scambiare né massa né energia con l'esterno

se la variazione delle proprietà dell'ambiente esterno non influenzano le proprietà dell'ambiente interno

pareti impermeabili, rigide e adiabatiche

le sistema

⇒ allora il sistema è in equilibrio



è uno stato stazionario e non di equilibrio perché se isolo la barra, questa tenderà a uniformarsi a una temperatura media.

equilibrio termodinamico:

- equilibrio meccanico: all'interno del sistema non ci devono essere forze non bilanciate che diano movimenti interni
↓
assenza di moti interni
- equilibrio termico: assenza di flussi di energia (termica) tra sistema e esterno o fra parti diverse del sistema
- equilibrio materiale: assenza di reazioni chimiche o di meccanismi di trasferimento di materia fra sistema e esterno o fra parti del sistema

stato di equilibrio termodinamico:

- sistema monofase: $P, T, n_1, n_2, \dots, n_N$
- sistema multifase: $P, T, n_1^p, n_2^p, \dots, n_N^p$

il numero di moli di tutti i componenti presenti specificato per ciascuna fase $p=1, 2, \dots$ del sistema.

P, T, n definiscono lo stato di equilibrio del sistema in maniera completa e sono dette **variabili di stato**. una volta che sono dati questi valori, tutte le altre variabili sono definite (volume, en. interna, ecc) e sono dette **funzioni di stato**.

equilibrio meccanico \rightarrow stessa pressione

equilibrio termico \rightarrow stessa temperatura

$$PV = nRT \quad R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$P \frac{V}{n} = RT$$

$$P V_m = RT$$

per miscela di gas $PV = (n_1 + n_2 + \dots) RT$

$\chi_i = \frac{n_i}{n}$ frazione molare di un componente i

$$\chi_i PV = \underbrace{(nRT \chi_i)}_{= n_i RT} \quad \chi_i PV = n_i RT$$

$$P_i = \chi_i P \quad P_i V = n_i RT$$

$$\textcircled{2} \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x$$

$F(x, u)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_u dx + \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x du$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z$ valuta la reazione prima a z costante

$$\left(dF \right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_u (dx)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x (du)_z$$

divido per dx

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_u \left(\frac{\partial x}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z \Rightarrow \textcircled{1}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_u dx + \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x du$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x \Rightarrow \textcircled{2}$$

es. $F(x, u) = z$

$$\textcircled{2} \left(\frac{\partial z}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x}$$

$$\textcircled{1} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_u + \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z$$

$$- \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z / \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_u = -1$$

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_u} = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_u$$

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

1° PRINCIPIO della TERMODINAMICA

• In ogni trasformazione l'energia si conserva

l'energia è una proprietà di ogni sistema, è una variabile di stato estensiva.

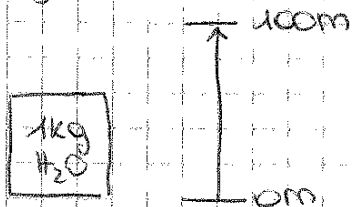
È formata da tre contributi:

- $E_p = mgh$ energia potenziale dovuta alla posizione del sistema
- $E_c = \frac{mv^2}{2}$ energia cinetica dovuta alla velocità del sistema
- U energia interna dovuta alle strutture interne del sistema

$$\Rightarrow E = \phi + k + U$$

$$E = mgh + \frac{mv^2}{2} + U$$

① Energia Potenziale



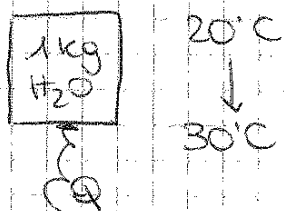
$$\Delta\phi = mg\Delta h \approx 1 \cdot \frac{10}{\text{kg}} \cdot \frac{100}{\text{m}} = 1000 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = 1000 \text{ J} = 1 \text{ kJ}$$

② Energia cinetica



$$\Delta k = m \cdot \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = 1 \cdot \frac{10^2 - 0^2}{2} = \frac{100}{2} = 50 \text{ J} = 5 \text{ kJ}$$

③ Energia Interna

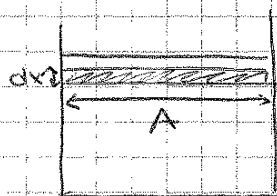


$$\Delta U = m C_v \Delta T = 1 \cdot \frac{4200}{\text{kg} \cdot \text{C}} \cdot 10 = 42000 \text{ J} = 42 \text{ kJ}$$

Le prime due sono situazioni estreme che non avvengono quasi mai e hanno una variazione di energia relativamente bassa.

l'ultima è una situazione minima, di solito si accade sempre

$$dE = F \cdot dx = PA \, dx$$

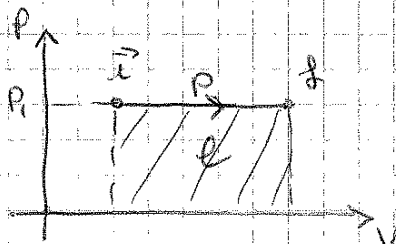
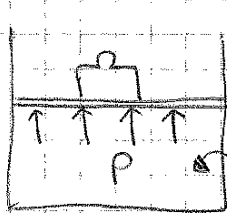


A sezione
dx spostamento

$$A \cdot dx = dV$$

$$dE = P dV$$

Trasformazione isobara di un gas perfetto



Se aumento la temperatura il gas si espande anche se non cambio le cariche.

$$E = \int P dV$$

$$E = \int_{V_i}^{V_f} P_i dV = P_i \int_{V_i}^{V_f} dV = P_i (V_f - V_i)$$

= l'area sottesa dalla trasformazione

Trasformazione isoterma reversibile

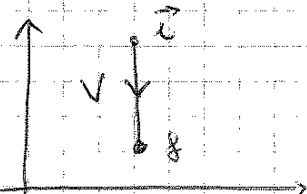
$$PV = P_i V_i$$

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



$$E = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i}{V} dV = P_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = P_i V_i \log \frac{V_f}{V_i}$$

Trasformazione isocora



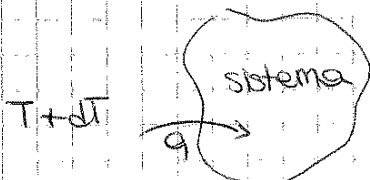
$$E = 0$$

$$\int dq = \int c dT$$

$$q = \int_{T_i}^{T_f} c dT$$

$$q = C(T_f - T_i)$$

Trasformazione a Pressione costante



- sistema chiuso in grado di fare solo lavoro di volume (lavoro di espansione)

- $dq_p = C_p dT$ C_p capacità termica a pressione costante

- trasformazione reversibile (le differenze di temperatura tra sistema e esterno o fra parti del sistema sono infinitesime) → il sistema è quasi in condizione di equilibrio termico → assumiamo la temperatura del sistema come uniforme.

$$\frac{C_p}{n} = C_{p,m} \text{ calore specifico molare a } P_{\text{cost}}$$

$$\frac{C_p}{m} = c_p \text{ calore specifico massico a } P_{\text{cost}}$$

$$dq_p = m c_p dT = n C_{p,m} dT = C_p dT$$

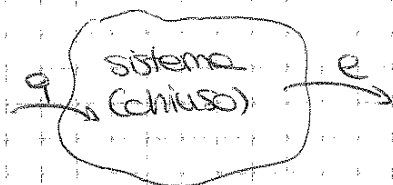
$$q = [J] \quad C_p = \left[\frac{J}{K} \right] \quad C_{p,m} \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad c_p = \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

Trasformazione a volume costante

$$dq_v = C_v dT \quad C_p > 0 \quad C_v > 0$$

Per il primo principio della Termodinamica:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{variabile di stato estensiva} \\ \text{conservative} \end{array} \right.$



$$\boxed{E_2 - E_1 = q - e}$$

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

$$q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \quad \text{dove } P = P_1 = P_2$$

$$q_p = H_2 - H_1$$

$$q_p = \Delta H \quad \text{variazione di entalpia del sistema.}$$

Trasformazione a volume costante

sotto le stesse ipotesi

$$q_v - \underbrace{P \Delta V}_{=0} = U_2 - U_1$$

$$q_v = \Delta U$$

$H \approx U$ vale molto spesso per solidi e liquidi

Sistema a composizione costante e monofase

$P, T, n_1, n_2, \dots, n_N$ variabili di stato

$H(P, T)$

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

$$q_p = \Delta H$$

$$dq_p = dH$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

- sistema chiuso

- trasformazione a volume costante

- lavoro solo di volume

$V, T, n_1, n_2, \dots, n_N$ variabili di stato

$U(T, V)$

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

$$q_v - \underbrace{P \Delta V}_{=0} = \Delta U$$

$$= \frac{dU(T, V)}{dT} = dq_v = dU$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{Q}{\Delta t} - \frac{Q}{\Delta t} = \Delta U$$

Il sistema è adiabatico

$\Rightarrow U = \text{cost} \Rightarrow$ tutte le trasformazioni in cui non c'è scambio di lavoro/calore

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_U = -1 \Rightarrow \text{relazione ciclica di 3 variabili}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_U = -1 / \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T$$

$$= - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

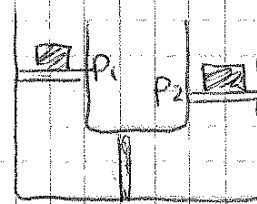
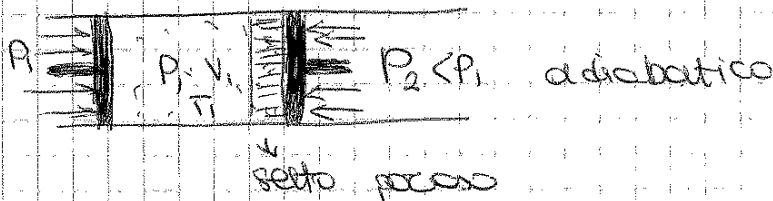
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

μ_J coefficiente di Joule

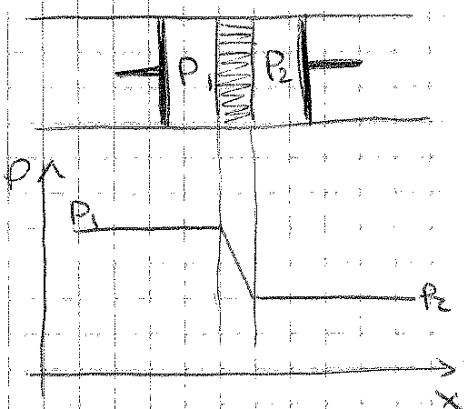
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\mu_J C_V$$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P [-\mu_J C_V + P]$$

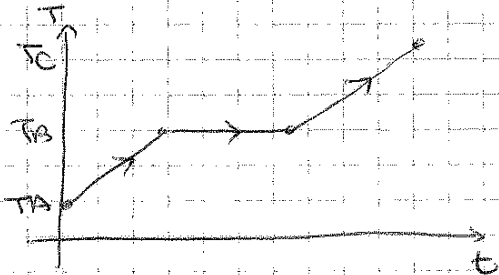
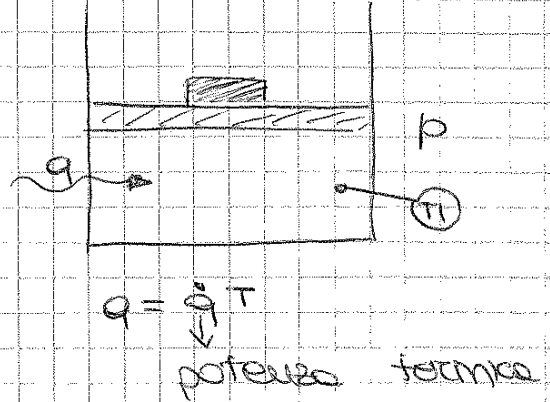
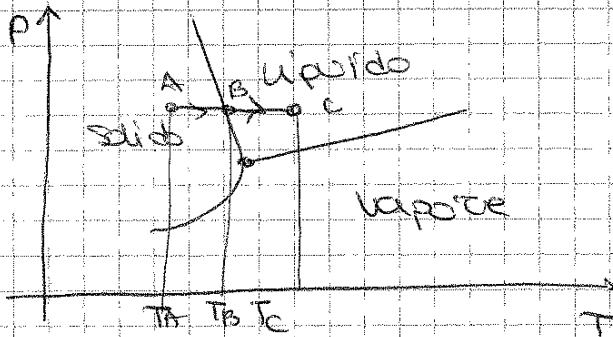
Esperimento di Joule - Thompson



Spingo le primo pistone a P_1 costante



La perdita di carico è concentrata nel setto poroso



$$dq_p = C_p dT$$

$$q_p = R_p = U_2 - U_1$$

$$q_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

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

$$= n(H_{2,m} - H_{1,m})$$

\downarrow \downarrow
 liquido solido

$$q_p = n \Delta H_{fus, m} \text{ entalpia di fusione molare}$$

GIAS PERFETTI

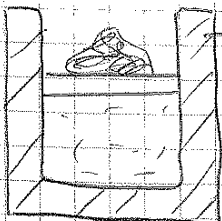
segue una certa equazione volumetrica

$$PV = nRT$$

e $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U$ non dipende da V , e funzione solo di T

$H = U + PV = U + nRT$ anche H dipende solo da T

$$U(T) \text{ e } H(T)$$



isolato tecnicamente

espansione reversibile adiabatica per un gas perfetto

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

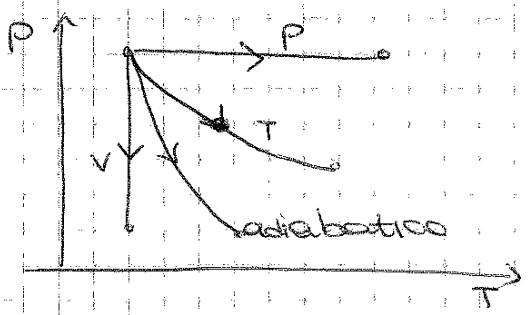
$$TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$T = \frac{P}{\rho R}$$

$$\frac{P}{\rho R} V^{\gamma} = \frac{P_2}{\rho_2 R} V_2^{\gamma}$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

$$P V^{\gamma} = \text{cost}$$



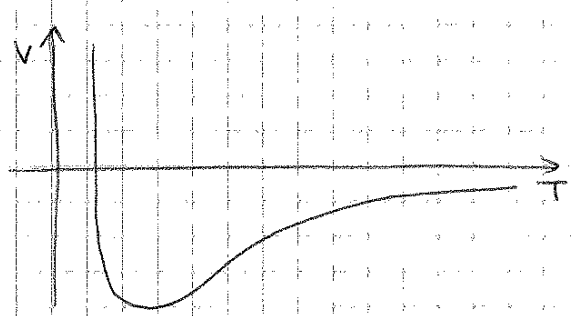
$$U_m = U_{\text{trasl}} + U_{\text{elettrico}} + U_{\text{rotore}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vibz}} + U_{\text{internaol}}$$

$$U_{\text{trasl}} = \frac{3}{2} RT$$

per i gas ci si ferma qui

$$U_{\text{rot}} = \begin{cases} RT & \text{molecole lineari} \\ \frac{3}{2} RT & \text{molecole più complesse} \end{cases}$$

$U_{\text{internaol}}$ non per i gas a bassa pressione



gas monoatomici a bassa pressione:

$$U_m = \text{cost} + \frac{3}{2} RT$$

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

2° PRINCIPIO della TERMODINAMICA

Esiste una differenza quantitativa tra calore e lavoro, non è possibile convertire calore in lavoro, mentre il processo inverso è sempre possibile.

Una trasformazione è reversibile se il sistema è sempre in condizioni infinitesimamente vicine a quelle di equilibrio.

Non è detto che una reazione chimica segua una trasformazione reversibile.

Esiste una funzione di stato S , detta entropia, estensiva che dipende dallo stato del sistema e in una trasformazione infinitesima (sistema chiuso) vale:

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

dove $\frac{dq}{T}$ è il contributo esterno dovuto al calore che il sistema scambia con l'esterno e T è la temperatura associata;

e dS_g è il contributo interno che rappresenta una variazione di entropia dovuta all'irreversibilità interna del sistema

$$\begin{array}{l} dS_g = 0 \quad \text{trasformazione reversibile} \\ dS_g > 0 \quad \text{trasformazione reale} \end{array} \quad \parallel$$

Trasformazione finita (non infinitesima)

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

entropia generale nel corso della trasformazione

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

$$\begin{cases} TdS = dq + TdS_g & 2^\circ \text{ principio} \\ dU = dq - dE & 1^\circ \text{ principio} \end{cases}$$

• trasformazione reversibile: $dS_g = 0$

$$\begin{cases} dq_{rev} = TdS \\ dE_{rev} = TdS - dU \end{cases}$$

• trasformazione irreversibile con le stesse condizioni iniziali e finali: $dS_g > 0$

$$\begin{array}{l} TdS = dq_{irr} + TdS_g \\ \underbrace{\quad}_{= dq_{rev}} \quad \underbrace{\quad}_{dE_{diss} > 0} \end{array}$$

calore scambiato se la trasformazione fosse stata reversibile

$$dq_{rev} = T ds$$

$$d\epsilon_{rev} = P dV \quad \text{lavoro di espansione di volume}$$

$$= E da \quad \text{lavoro elettrico}$$

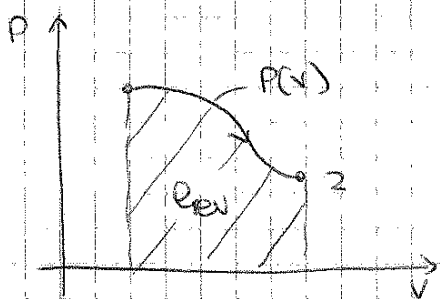
$$= \sigma dA \quad \text{incremento di superficie}$$



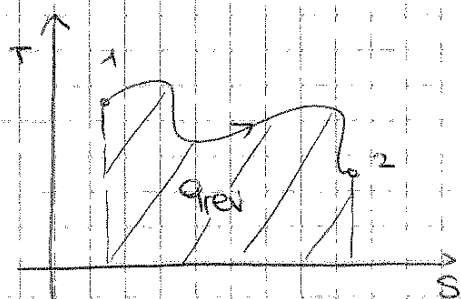
I lavori hanno tutti la forma: $d\epsilon_{rev} = x dy$ dove x è una variabile intensiva e y una estensiva



Il lavoro come il calore hanno quindi la stessa forma



$$\epsilon_{rev} = \int_1^2 P dV \quad \text{l'area sottesa dalla curva}$$

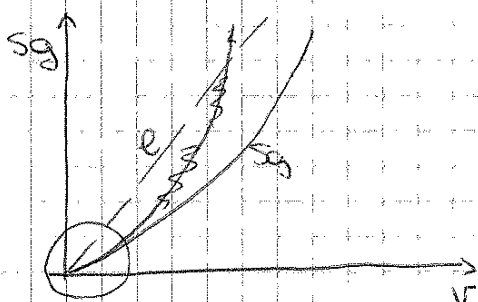


$$q_{rev} = \int_1^2 T dS \quad \text{l'area sottesa dalle curve}$$

S_g ?

$$\vec{v} = \frac{dS_g}{dt}$$

$$S_g \sim \left(\frac{\partial V}{\partial x_j}\right)^2; \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^2; \left(\frac{\partial C}{\partial x_j}\right)^2$$



$$e \gg T S_g$$

La generazione di entropia cresce con il quadrato della velocità

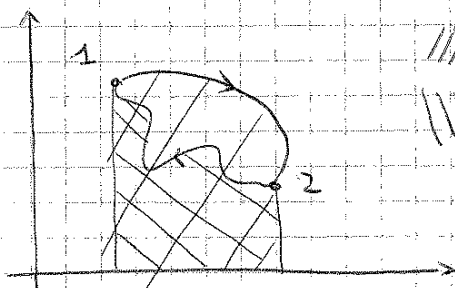
Il lavoro cresce più o meno linearmente con la velocità

La zona a basse velocità di trasformazione S_g è trascurabile rispetto a e e la trasformazione è assimilabile a una reversibile

il lavoro ottenuto dall'espansione lo devo ridare al sistema per ritornare allo stato iniziale

perché una macchina abbia un effetto reale devo lavorare a diverse temperature

una macchina termica non lavora mai ad una sola temperatura ma in un campo di temperature



/// lavoro di espansione

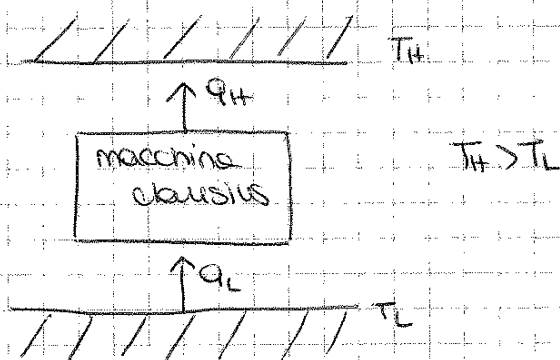
/// lavoro di compressione

alla fine ottengo come differenza dei due lavori l'area del ciclo e quindi un lavoro > 0

$$l = \oint P dV$$

Il secondo principio della termodinamica di solito viene formulato in termini di lavoro di macchine elettriche:

FORMULAZIONE di CLAUSIUS



non è possibile costruire una macchina termica che lavori in modo ciclico che abbia come unico effetto trasferire calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo senza nessun'altra conseguenza

↓
cioè non richiede lavoro

Applico il primo principio al nostro sistema (macchina di Clausius)

$$q - l = \Delta U$$

considero un solo ciclo: $\Delta U = 0$ perché torno allo stato iniziale

$l = 0$ perché non lo fornisco

$$q_L - q_H = 0 \Rightarrow q_H = q_L$$

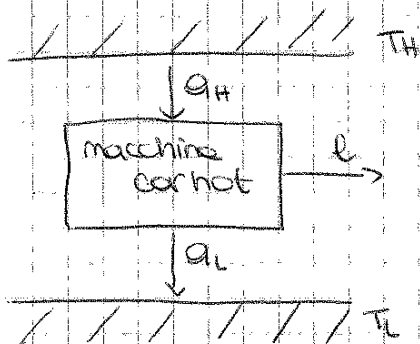
$$0 = \frac{q}{T} + Sg$$

$$q = -TSg < 0$$

> 0

La macchina non è in grado di assorbire calore e trasformarlo in lavoro, ma solo di farne il processo contrario.

MACCHINA DI CARNOT



scambia calore solo a due temperature

questa macchina non viola il secondo principio

1° Principio: $q - l = \Delta U$

$$(q_H + q_L) - l = 0 \quad \text{perché ciclico}$$

$$l = q_H - q_L$$

2° Principio: $\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} + Sg = \Delta S$

$\Delta S = 0$ perché ciclico

$$\int \frac{dq}{T}$$

$$q_L = q_H - l$$

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

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

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

$$l = \underbrace{q_H \left(\frac{T_H - T_L}{T_H} \right)}_{l_{rev}} - T_L Sg$$

$\Delta S = 0$ se trasf. reversibile

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

Il rendimento di una macchina è il lavoro sviluppato diviso il calore fornito

$$\eta = \frac{l}{q_H}$$

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

\Rightarrow lavoro che esce dalla macchina

$$Q_{AB} - W_{AB} = \Delta U_{AB} = 0 \text{ perché isotermo}$$

$$Q_H = Q_{AB} = W_{AB}$$

isoterma AB: $l = nRT_H \log \frac{V_B}{V_A}$
 $q = l$

[BC] $l_{BC} = -n \int_B^C C_{v,m} dT = -nC_{v,m} (T_C - T_B) = -nC_{v,m} (T_L - T_H)$

$$q_{BC} - l_{BC} = \Delta U_{BC} = n \int_B^C C_{v,m} dT$$

$$\frac{dU}{dT} = C_v \Rightarrow dU = C_v dT$$

adiabatica BC: $l = -nC_{v,m} (T_H - T_L)$
 $q = 0$

[CD] isoterma CD: $l = nRT_L \log \frac{V_D}{V_C}$
 $q = l$

[DA] adiabatica DA: $l = -nC_{v,m} (T_H - T_L)$
 $q = 0$

$$\begin{aligned} l_{TOT} &= l_{AB} + l_{BC} + l_{CD} + l_{DA} \\ &= nRT_H \log \frac{V_B}{V_A} + nRT_L \log \frac{V_D}{V_C} \\ &= nRT_H \log \frac{V_B}{V_A} - nRT_L \log \frac{V_C}{V_D} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \frac{T_H V_B^{\gamma-1}}{T_H V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_L V_C^{\gamma-1}}{T_L V_D^{\gamma-1}} & \text{per la trasf BC} \\ \frac{T_H V_B^{\gamma-1}}{T_H V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_L V_D^{\gamma-1}}{T_L V_C^{\gamma-1}} & \text{per la trasf DA} \end{cases}$$

divido membro a membro

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

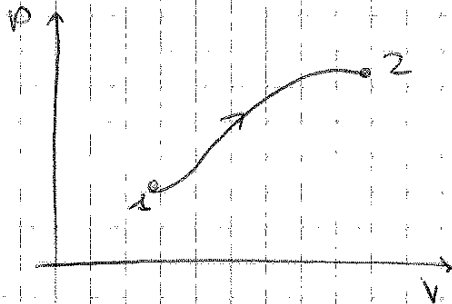
$$l = nR \frac{V_B}{V_A} (T_H - T_L) \quad \text{dove } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \Rightarrow \text{corrisponde all'area che racchiude la trasformazione}$$

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

$$\eta_c = \frac{e_c}{q_{in}^c} = 1 - \frac{q_{out}^c}{q_{in}^c}$$

$$\frac{q_{out}}{q_{in}} > \frac{q_{out}^c}{q_{in}^c} \Rightarrow \frac{q_{out}}{q_{in}} > \frac{q_{out}^c}{q_{in}^c} \Rightarrow \eta < \eta_c$$

Valutazione dell'ENTROPIA in alcune trasformazioni caratteristiche:



ΔS
 ΔH

Per una funzione di stato posso non tener conto del percorso, ma solo degli stati iniziali e finali e ricondurmi a una trasformazione caratteristica per semplificare i calcoli.

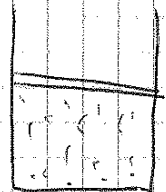
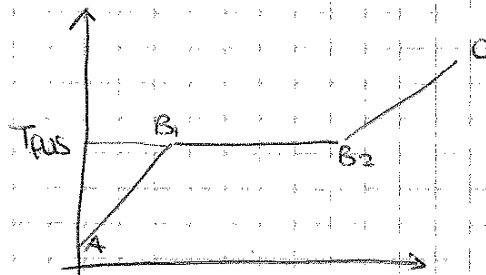
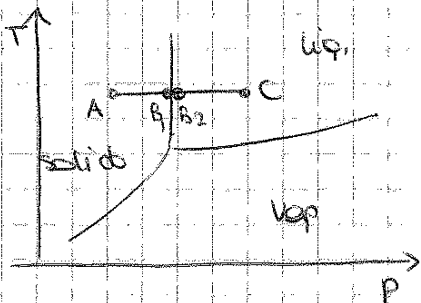
Trasformazione Adiabatica Reversibile

$$\Delta S = 0$$

$$dq_{rev} = 0$$

$$dq_{rev} = TdS = 0$$

Cambiamento di fase



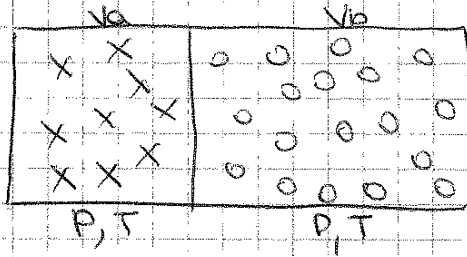
A interessa il cambiamento di fase, cioè il tratto $B_2 B_1$

$$q_p = n \Delta H_{m, fus}$$

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

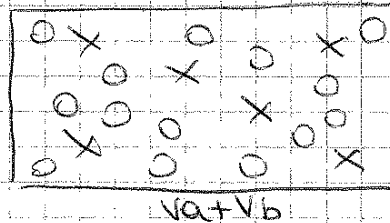
$\Delta = 0$ considero la trasformazione reversibile

Applico questo risultato a una trasformazione tra due gas perfetti.



tolgo la parete:

ΔS ?



Gas ideali con $P = \text{cost}$
 $T = \text{cost}$

l'unico effetto che si vede nei gas nella trasformazione è solo l'espansione che subisce

$$V_t = V_a + V_b$$

$$\Delta S_a = n_a R \log \frac{V_t}{V_a}$$

$$\Delta S_b = n_b R \log \frac{V_t}{V_b}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R \log \frac{V_t}{V_a} + n_b R \log \frac{V_t}{V_b}$$

$$V_t = (n_a + n_b) \frac{RT}{P}$$

$$V_a = n_a \frac{RT}{P}$$

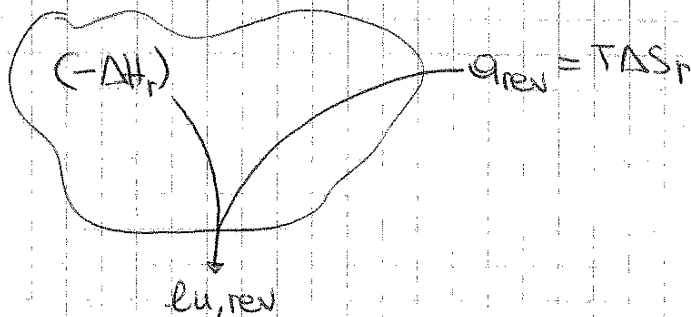
$$V_b = n_b \frac{RT}{P}$$

$$\Delta S = n_a R \log \left(1 + \frac{n_b}{n_a} \right) + n_b R \log \left(1 + \frac{n_a}{n_b} \right)$$

$$\frac{V_a}{V_t} = \frac{n_a}{n_a + n_b} = \chi_a$$

$$\frac{V_b}{V_t} = \frac{n_b}{n_a + n_b} = \chi_b$$

$$\Delta S = -n_a R \ln \chi_a - n_b R \ln \chi_b \quad \text{entropia di miscelazione}$$



$(-\Delta H_r)$ = variazione di energia associata alla prima reazione

$q_{rev} = T\Delta S_r$ = calore che la pila è in grado di assorbire dall'esterno

la somma di questi due meccanismi dà il lavoro utile

la pila prende energia dai reagenti e butta fuori calore, quindi il lavoro diminuisce

Se il sistema non è reversibile:

$$q - l_u = \Delta H$$

$$l_u = q - \Delta H$$

$$dq + TdS_g = TdS$$

$$T\Delta S = q + T\Delta S_g$$

↓
calore
dissipato $E_{diss} \Rightarrow$ sempre positivo

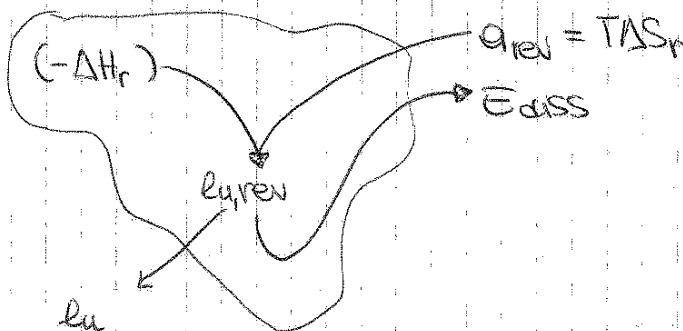
$$q = T\Delta S_r - E_{diss}$$

$$q_{rev} = T\Delta S_r$$

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

$$l_u = q - \Delta H = \underbrace{q_{rev} - \Delta H}_{l_{u,rev}} - E_{diss}$$

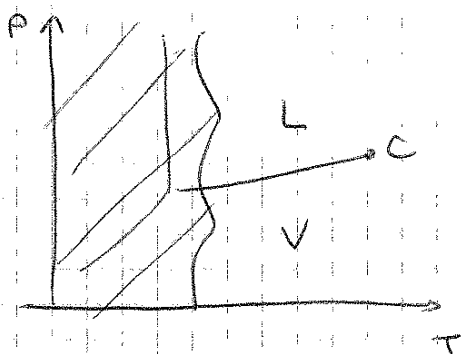
$$\left\{ \begin{array}{l} q = q_{rev} - E_{diss} \quad \text{calore ideale - effetto dissipativo} \\ l_u = l_{u,rev} - E_{diss} \quad \text{lavoro ideale - effetto dissipativo} \end{array} \right.$$



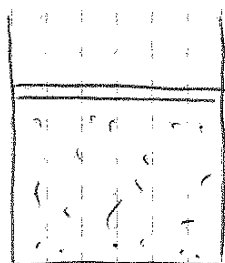
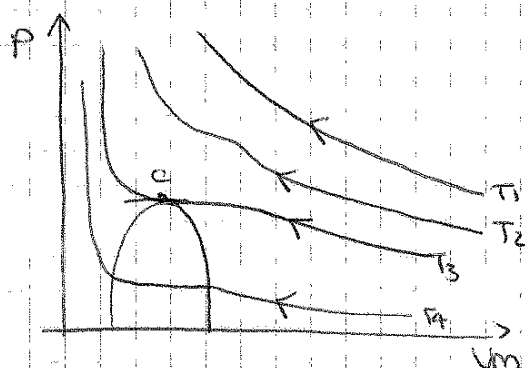
$\nu = 1 + 2 - 1 = 2 \Rightarrow$ il numero di variabili intensive indipendenti. Tutte le altre variabili intensive possono essere scritte in funzione di queste due

$(P, T) \Rightarrow$

- V_m
- U_m
- H_m
- \dots



escludo la zona solida e considero solo le tratto in cui una sostanza si comporta come fluido (liquido o vapore)



comprimo in maniera isoterma (molto lentamente) e diagorammo la trasformazione

T_1 un gas molto espanso a temperature molto elevata. Il gas si muove lungo un ramo di iperbole con equazione

$$PV_m = NRT$$

T_2 ripeto l'esperimento a una temperatura più bassa. Il sistema segue prima un ramo di iperbole e poi si innesta una curva

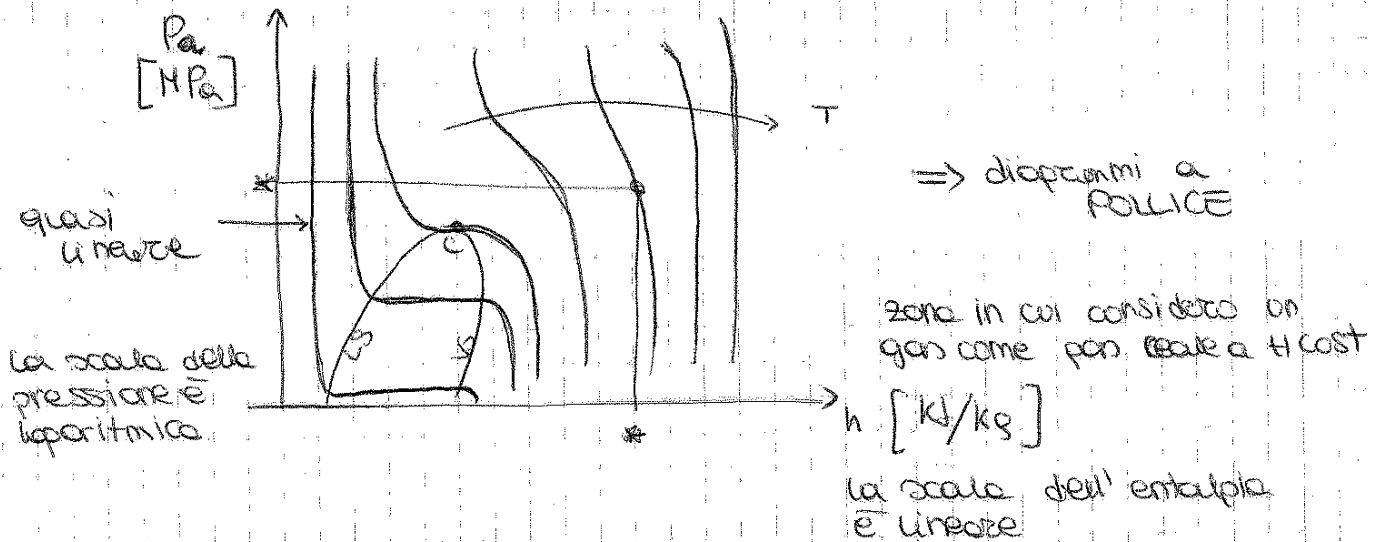
T_3 se abbasso ancora la temperatura la curvatura diventa sempre più marcata, fino a quando si forma un plesso a tangente orizzontale. La T_3 si chiama temperatura critica. Il punto di plesso si chiama punto critico C.

T_4 Abbasso ancora la temperatura. Il fluido segue l'equazione del gas perfetti, poi la pressione per un certo periodo non cambia più, ma cambia lo stato del fluido: trasformazione da vapore a liquido.

Passando dallo stato di vapore a liquido c'è un salto di proprietà: solo quando si è al di sotto del punto critico. Se ci si muove sulla traiettoria di T_3 , cioè senza passare nella zona bifasica, si assiste a un cambiamento graduale delle proprietà e non a un salto.

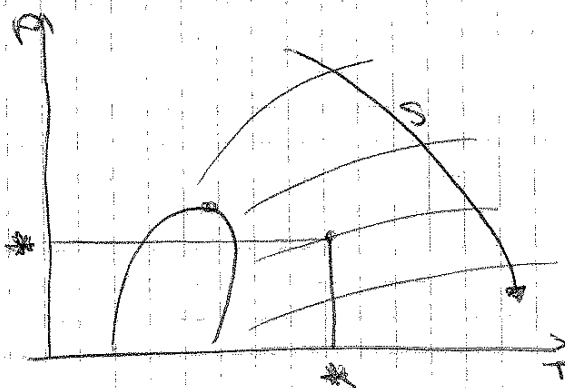
I diagrammi di solito non sono mai basati su P e V ma su altre variabili.

• diagramma Pressione-Entalpia



se voglio determinare h a una certa pressione e temperatura la legge sulla linea a temperatura costante *

• P, T per trovare linea a entropia costante



• Diagramma di Mollier

tutte le proprietà del liquido, del vapor saturo, del vapor surriscaldato (come le tabelle)

L'energia interna cambia pochissimo anche se la variazione di Pressione è molto alta.

μ non dipende da P

Se la pressione non è eccessivamente alta si può ritenere che per le fasi condensate sia μ che h non dipendano da P ma solo dalla Temperatura.

Per determinare P, V, μ , h di fasi incompressibili si possono usare i valori dei liquidi naturali, per quelli compressi.

CONDIZIONE di EQUILIBRIO di un sistema isolato

Per il secondo principio:

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

$dS_g > 0$ trasformazioni naturali

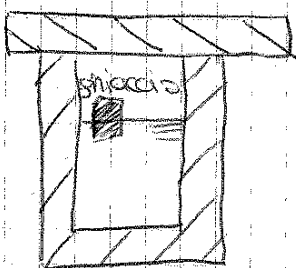
$= 0$ equilibrio, trasformazioni reversibili

Se un sistema è isolato:

$$dq = 0$$

$$dS = dS_g \geq 0$$

es. un termos:



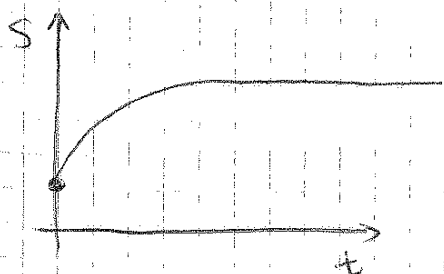
Il ghiaccio si scioglie e l'acqua si raffredda

2 casi: • Il ghiaccio si scioglie solo in parte fino a quando l'acqua raggiunge 0°C

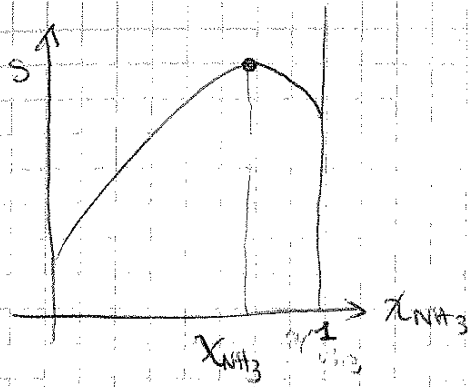
↓
si forma una miscela di ghiaccio e acqua

• Il ghiaccio si scioglie tutto, la temperatura dell'acqua si abbassa e si raggiunge una condizione di equilibrio monofase.

Considero il primo caso:



S cresce fino a quando non si raggiunge una condizione di equilibrio



SISTEMA CHIUSO, in grado di compiere solo lavoro di volume

- 2 casi: • T, V costanti
• T, P costanti

• T, V costanti

$$l = 0$$

$$dq - \underset{=0}{d'Q} = dU$$

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

$$= \frac{dU}{T} + dS_g$$

$$TdS = dU + TdS_g$$

$$-TdS_g = dU - TdS$$

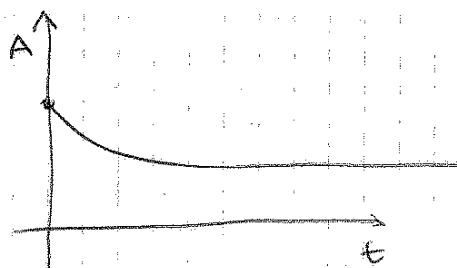
$$-TdS_g = d(U - TS)$$

$A = U - TS$ energia libera di Helmholtz

$$dA = - \underbrace{TdS_g}_{dEdiss}$$

< 0 in tutte le trasformazioni naturali
= 0 all'equilibrio

1N₂
3H₂
xNH₃



con T = cost

SIGNIFICATO FISICO

A e G hanno significato fisico anche per sistemi che possono svolgere lavoro utile e non solo di volume

↓
nei sistemi chimici e di natura elettrochimica, in quelli biologici si ottiene a partire da energie chimica

- T, V cost
- sistema chiuso
- $l = l_u + l_v$

$$\begin{cases} dq - d\cancel{e}_v - d\cancel{e}_u = dU \\ TdS = dq - TdS_g \end{cases}$$

$$\begin{cases} dq = dU + d\cancel{e}_u \\ TdS = dU + d\cancel{e}_u - TdS_g \end{cases}$$

$$\begin{aligned} d\cancel{e}_u &= -dU + TdS - TdS_g \\ &= -d(U + TS) - TdS_g \\ &= -dA - TdS_g \\ &= -dA - dE_{diss} \end{aligned}$$

$$l_u = -\Delta A - E_{diss} \Rightarrow$$

massimo se la trasformazione è reversibile
 $l_{u,rev} = -\Delta A$
 ↓
 massimo lavoro ottenibile da una trasformazione a T, V cost. reversibile

- T, P cost
- sistema chiuso
- $l = l_u + l_v$

$$\begin{cases} dq - d\cancel{e}_v - d\cancel{e}_u = dU \\ TdS = dq + TdS_g \end{cases}$$

$$d\cancel{e}_v = PdV$$

$$\begin{cases} dq = d\cancel{e}_u + \underbrace{dU + PdV}_{dH} \\ TdS = d\cancel{e}_u + dH + TdS_g \end{cases}$$

$$\begin{aligned} d\cancel{e}_u &= -dH + TdS - TdS_g \\ &= -dG - \underbrace{TdS_g}_{dE_{diss}} \end{aligned}$$

$$l_u = -\Delta G - E_{diss}$$

$l_{u,rev} = -\Delta G$ lavoro massimo quando non c'è dissipazione

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

grandezze fisiche: $\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta V}$

• ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$$G = H - TS$$

G è una grandezza convenzionale \Rightarrow due convenzioni diverse: H e S.

$$\Delta G|_T = G_2|_T - G_1|_T$$

$$= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$= \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \text{due grandezze fisiche}$$

$\Delta G|_T$ grandezza fisica a T cost

se T non è costante:

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

il valore dipende dalla condensazione di S

\Rightarrow grandezza fisica - convenzione

$\Rightarrow \Delta G$ non è una grandezza fisica

bisogna sempre verificare che il ΔG sia a T cost o no non ha significato

anche $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_x$ non ha significato fisico; è il limite di ΔG fatto a temperature diverse

$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_T$ ha significato fisico

• ENERGIA LIBERA di HELMHOLTZ

per A vale lo stesso ragionamento fatto per G

$\Delta A|_T$ è grandezza fisica

Equazioni di Gibbs

(a) $du = Tds - PdV$

(b) $dh = Tds + vdp$

(c) $da = -sdt - PdV$

(d) $dg = -sdt + vdp$

$$\begin{aligned} dh &= du + PdV + vdp = \\ &= Tds - PdV + PdV + vdp = \\ &= Tds + vdp \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} da &= du - Tds - sdt \\ &= Tds - PdV - Tds - sdt \\ &= -PdV - sdt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dg &= dh - Tds - sdt \\ &= Tds + vdp - Tds - sdt = \\ &= vdp - sdt \end{aligned}$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_V ds + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_S dV = Tds + (-P)dV$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_S = -P$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P ds + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_S dP$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P = T \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_S = v$$

$$\begin{aligned} da &= \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial a}{\partial V} \right)_T dV = \\ &= -sdt - PdV \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V = -s \quad \left(\frac{\partial a}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP = -sdt + vdp$$

$$du = Tds - PdV$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + PdV + vdp$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + PdV + vdp$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$P(T, V) = \frac{NR}{V}$$

$$\frac{\partial P(T, V)}{\partial T} = \frac{NR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\frac{TNR}{V}}_P - P = 0 \quad \text{per un gas perfetto} \Rightarrow U \text{ dipende solo da } T$$

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \rightarrow \text{coefficiente di espansione termica } \alpha$$

$$= \frac{\alpha}{\kappa}$$

Se moltiplico α e κ per $\frac{1}{V}$ ottengo la relazione di primo.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{\alpha}{\kappa} - P$$

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

• ENTALPIA

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

per $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ considero $dh = T ds + v dp$

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

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v$$

Equazione di Maxwell di $dG = SdT + vdp$

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

	gas ideale	gas reale	liquidi	solidi
effetto di T	importante	importante	importante	importante
effetto di p su H, U su S	nullo	moderato (trascurabile se tiene conto solo di $\Delta P > 5 \text{ bar}$)	spesso trascurabile ($\Delta P > 50 \text{ bar}$)	caso sempre trascurabile
effetto di v	nullo	moderato	importante	importante

Coefficiente di Joule-Thompson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{C_p} V [1 - \alpha T]$$

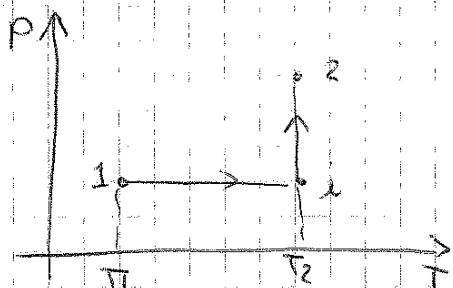
$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial U} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\alpha T}{R} - P + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha^2 V T}{\kappa}$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\kappa}$$

solidi $C_p \approx C_v$

$$\Delta S = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1)$$



$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dP$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^{1'} dS + \int_{1'}^2 dS$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} dS$$

① ②

$P = P_1$ $T = T_2$

$$\textcircled{1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

- sistema aperto
- no reazione

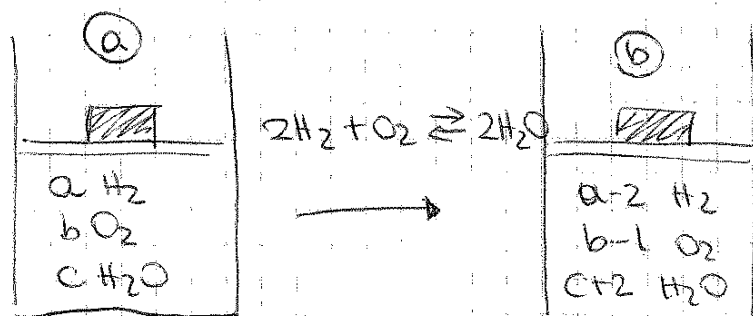
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots$$

$$\textcircled{1} dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

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

potenziale chimico di i

In una trasformazione di stato il risultato che otteniamo è indipendente dal percorso che seguiamo, ipotizzo che la trasformazione sia reversibile e ipotizzo che in una trasformazione irreversibile il risultato sia prossimo a quello di quella reversibile.



$$dU = dq - dw$$

$$= Tds - PdV$$

ipotesi di reversibilità

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT$$

$$= \cancel{Tds} - \cancel{PdV} + PdV + VdP - \cancel{Tds} - SdT$$

$$= -SdT + VdP$$

Nel passaggio da (a) a (b) si suppone un passaggio reversibile:

- rimosso reversibilmente 2 mole di H_2 dal cilindro
- aggiungo 2 mole di H_2O
- rimosso 1 mole di O_2

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

$(\sum_p S^p) dT =$ entropia totale del sistema = $S dT$ dove S è la somma di tutte le entropie ~~per~~ entropie di tutte le fasi del sistema

$(\sum_p V^p) dP = V dP$ per lo stesso motivo

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

T, P cost $dG < 0$ trasformazioni naturali
 $= 0$ equilibrio

\Rightarrow allora $- S dT = 0$ e $+ V dP = 0$

$\Rightarrow dG = \sum_p \sum_i \mu_i^p dn_i^p$ se questa è $= 0$ allora abbiamo raggiunto una condizione di equilibrio

Potenziale chimico: $\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$

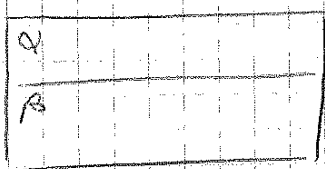
a seconda della convenienza sarà uguale a $\begin{cases} \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots) \\ \mu_i(T, P, \chi_1, \chi_2, \dots) \end{cases}$

Se abbiamo un sola componente l'energia libera del nostro sistema è

$$G = n G_m$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} = G_m$$

equilibrio di fase



$$dn_i^\alpha = dn_i^\beta$$

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha$$

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta =$$

$$= \sum_i \mu_i^\alpha dn_i - \sum_i \mu_i^\beta dn_i =$$

$$= \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i \begin{cases} = 0 \text{ equilibrio} & \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \\ < 0 \text{ trasformazione naturale} & \mu_i^\alpha < \mu_i^\beta \end{cases}$$

$\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta \quad \beta \rightarrow \alpha \downarrow$

$$\Downarrow$$

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

se $\frac{dG}{d\xi} = \sum \nu_i \mu_i < 0$ allora la reazione procede effettivamente e abbiamo una trasformazione naturale

\Downarrow
 ξ tende ad aumentare

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \Delta G \text{ di reazione}$$

REGOLA delle FASI

- sistema chiuso
- solo lavoro di volume
- assenza di reazioni chimiche
- sistema in equilibrio termodinamico, formato da un certo numero di fasi φ e da un certo numero di componenti chimiche

$P, T,$

$n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, n_3^{(1)}, \dots, n_c^{(1)}$

$n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \dots, n_c^{(2)}$

\vdots
 $n_1^{(\varphi)}, n_2^{(\varphi)}, \dots, n_c^{(\varphi)}$

ρ densità di una soluzione, variabile intensiva

$P(P, T, n_1, n_2)$ dipende da variabili intensive e/o estensive

$P(P, T, x_1, x_2)$ variabili intensive (σ, G, C_2)

Considero uno stato intensivo del sistema: lo stato che definisce le variabili intensive del sistema.

P, T

$x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)}$

\vdots
 $x_1^{(\varphi)}, \dots, x_c^{(\varphi)}$

ci vuole una condizione aggiuntiva:

$$\sum_i \nu_i(\phi) \mu_i = 0 \Rightarrow r$$

ogni reazione chimica aggiunge una condizione

$$\nu = 2 + \varphi + \psi - (\varphi - 1)C - r$$

$$\nu = C + 2 - \varphi - r \rightarrow \text{reazioni chimiche}$$

In questo caso non sono libero di cambiare la composizione come mi pare, ma devo aggiungere una condizione di elettroneutralità.

Devo anche aggiungere una o più condizioni stechiometriche.

↓
Complessivamente aggiunge un numero a di condizioni.

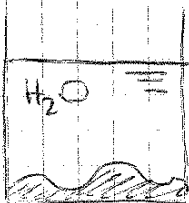
$$\nu = C + 2 - \varphi - r - a$$

oppure $C^* = C - r - a$

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

Considero una soluzione satura di zuccheri.

①



$$C = 2$$

$$\varphi = 2$$

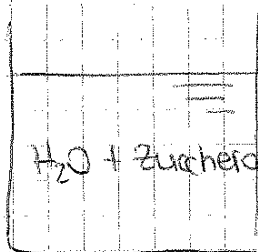
$$r = a = 0$$

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

$$= 2 + 2 - 2 = 2 \rightarrow \text{variabili intensive che determinano tutte le altre}$$

$$T, P \Rightarrow \chi_{\text{zucchero}}$$

②



$$C = 2$$

$$\varphi = 1$$

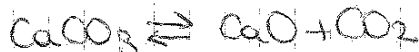
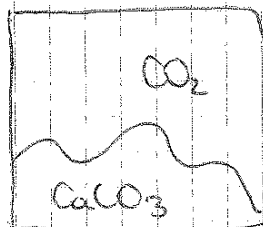
$$r = a = 0$$

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

$$= 2 + 2 - 1 = 3$$

$$T, P, \chi_{\text{zucchero}}$$

③



$$C = 3$$

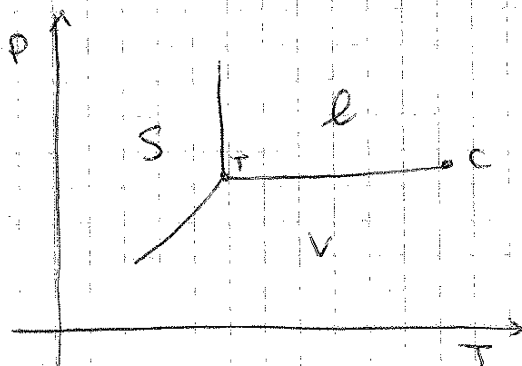
$$\varphi = 3$$

$$r = 1$$

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

↓
risso solo una variabile: T

• SISTEMI MONOCOMPONENTE (applicazione regola delle fasi)



$$D = C + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

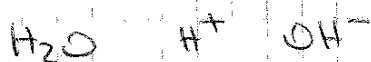
$C = 1$ quando siamo in uno di questi tre campi dove c'è un solo stato

1 FASE $\Rightarrow D = 2$ T, P

2 FASI $\Rightarrow D = 1$

3 FASI $\Rightarrow D = 0$

d'acqua la consideriamo come monocomponente ma in realtà è tricomponente



ma non cambia nulla perché c'è una reazione chimica e/o una condizione di stechiometria o di elettroneutralità



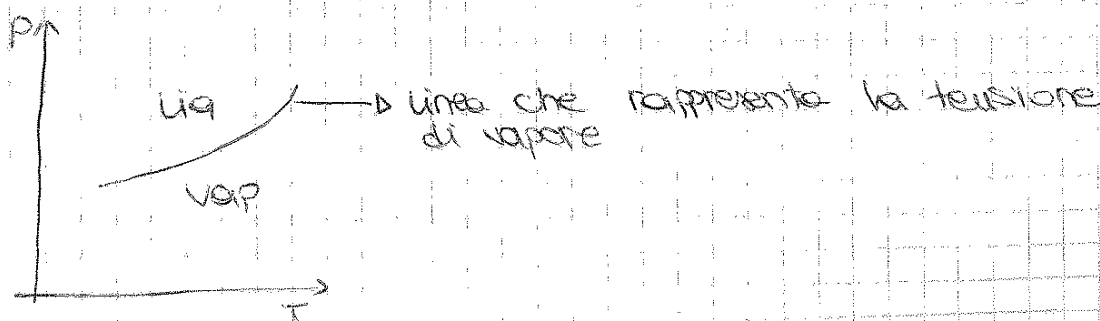
$$r = 1 \quad a = 1 \quad c = 3$$

$$D = C + 2 - \varphi - r - a =$$

$$= 3 + 2 - \varphi - 1 - 1 = 3 - \varphi \Rightarrow \text{stessa soluzione}$$

CONDIZIONI di EQUILIBRIO BIFASICO

• equilibrio liquido-vapore



$$dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

$$dG_m^v = -S_m^v dT + V_m^v dP$$

$$dG_m^l = -S_m^l dT + V_m^l dP$$

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

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

⇒ sostituisco in (*)

$$-S_m^v dT + V_m^v dP = -S_m^l dT + V_m^l dP$$

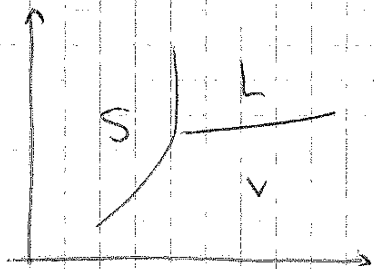
$$\times (S_m^v - S_m^l) dT = \times (V_m^v - V_m^l) dP$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{S_m^v - S_m^l}{V_m^v - V_m^l} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

derivata totale

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

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



$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{S \rightarrow V} > 0 \\ \Delta H_{L \rightarrow V} > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta H \text{ è sempre positivo}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta V_{L \rightarrow V} > 0 \\ \Delta V_{S \rightarrow V} > 0 \end{array} \right\} > 0$$

⇒ $\frac{dP}{dT} > 0$ per le transizioni di fase solido - vapore e liquido - vapore, infatti le linee hanno pendenza positiva.

• transizione solido - liquido

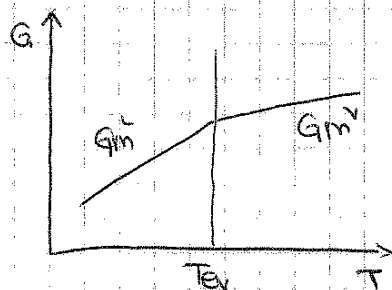
$$\Delta H_{S \rightarrow L} > 0$$

$$\Delta V_{S \rightarrow L} > 0 \quad \text{con delle eccezioni} \Rightarrow \Delta V_{S \rightarrow L} \lesseqgtr 0 \approx 0$$

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

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{Clausius Clausius}$$

$$\Delta V_m = V_m^v - V_m^l \approx V_m^v \approx \frac{RT}{P}$$



la derivata prima dell'energia libera di Gibbs ^{del liquido} ha un valore diverso da quella del vapore

↓
c'è un cambio di pendenza della curva, ma non c'è un salto.

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

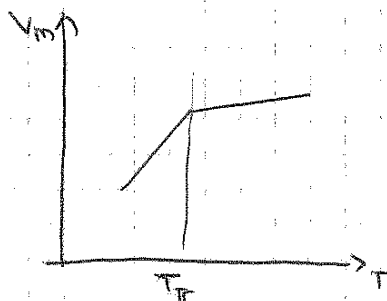
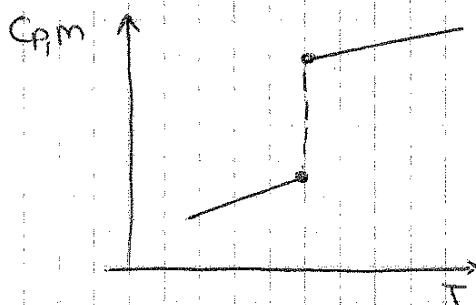
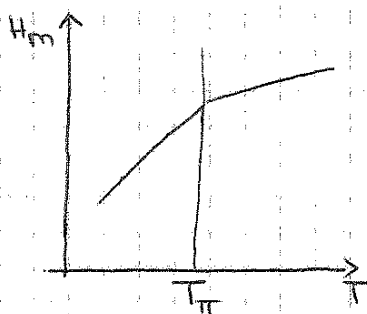
Una transizione di primo ordine è una transizione di fase per cui la funzione G è ~~costante~~ continua ma le sue derivate sono discontinue.

TRANSIZIONE di FASE del SECONDO ORDINE

- G continua
- dG derivate prime continue
- d^2G derivate seconde discontinue

Non è presente una discontinuità sul volume, non c'è un effetto termico, cioè una discontinuità sull'entalpia; quindi le fasi hanno lo stesso volume molare e la stessa entalpia molare.

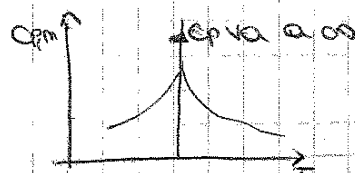
$$\Delta H = 0 \quad \Delta V = 0$$



Le $C_{p,m}$ è la derivata dell'entalpia rispetto alla temperatura.

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Per quelle del primo ordine il grafico del $C_{p,m} - T$ diventava:



Se esprimiamo lo stesso diagramma in funzione delle variabili ridotte otteniamo un grafico sostanzialmente identico per ogni fluido con la variazione dell' un percento circa.

l'equazione di stato volumetrica ne è eccessiva in variabili ridotte è la stessa per tutti i fluidi $v_r = f(P_r, T_r)$

$$\frac{P_r v_r}{T_r} = f(P_r, T_r) \quad \frac{P_r}{T_r} = g(P_r, T_r)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \frac{P V_m}{R T} \\ \frac{P_c V_c}{R T_c} \end{array}$$

⇒ ora faccio comparire le termine "fattore di comprimibilità"

$$z = \frac{P_r}{R T}$$

$$z = z_c g(P_r, T_r) \Rightarrow \text{forma a 3 PARAMETRI}$$

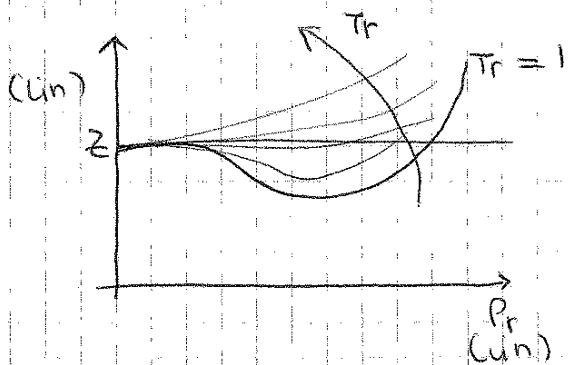
Il fattore di comprimibilità è dato dal fattore di comprimibilità di una sostanza al punto critico per una funzione che vale per una qualsiasi trasformazione.

$$z_c = \text{tra } 0,1 \text{ e } 0,9$$

Per la maggior parte delle sostanze z_c ha un campo estremamente ridotto: tra 0,2 e 0,3

$$z_c \approx 0,27 - 0,29$$

LEGGE degli STATI ~~a due~~ CORRISPONDENTI a DUE PARAMETRI



z è espresso in funzione di z_r e T_r .

↓
la forma dovrebbe essere a tre parametri.

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

con peso infatti l'incertezza è dell' 1%, con quelle a due parametri l'incertezza cresce

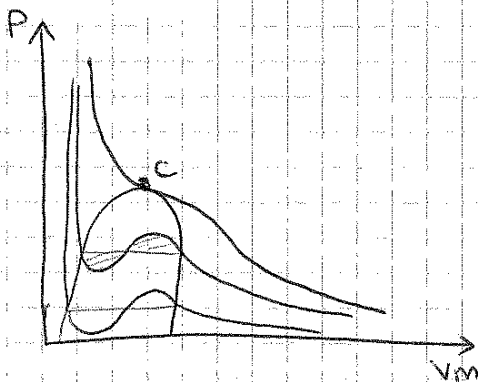
$$z = f(\omega)$$

↓
fattore acentrico ⇒ è un fattore che riflette la specificità della molecola

$$\omega = -1 - \log_{10} P_{r,r} \Big|_{T_r = 0,7}$$

EQUAZIONE di VAN DER WAALS

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



la pendenza dell'isoterma in c
è uguale a zero.

Volgo caratterizzare il punto critico: impongo 3 condizioni:

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

$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ in c dove $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T$ rappresenta la pendenza dell'isoterma

↓

da sostituire nell'equazione di Van der Waals

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \text{ in c}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - 3 \cdot \frac{2a}{V_{m,c}^4} = 0$$

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

quello che caratterizza i vari fluidi sono le coordinate del punto critico.

Divido b) per c) per mettere in relazione l'equazione di Van der Waals con il punto critico:

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

$$V_{m,c} - b = \frac{2}{3} V_{m,c}$$

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

In questo modo trovo a e b in funzione di T e P

z_c critico quanto vale in funzione dell'equazione di Van der Waals?

$$z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{R T_c} = \frac{a}{27b^2} \frac{(3b)}{R} \frac{27Rb}{8P_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

L'equazione non è quindi molto precisa. Sono state sviluppate delle modifiche alla legge di Van der Waals per renderla più accurata.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + x b V_m + y b^2}$$

cambia il secondo termine che riguarda le forze intermolecolari

↓
equazione di stato cubica

- ① RK Redling - Kwong
- ② SRK Scave - Redling - Kwong
- ③ PR Peng - Robinson

Sono le 3 equazioni di Van der Waals modificate

① RK: $x = 1$

$y = 0$

$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c V_{Tr}}$

$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$

② SRK: $x = 1$

$y = 0$

$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + \beta(1 - \sqrt{T_r})]^2$

$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$

↓
cambia solo il valore di a da quello RK

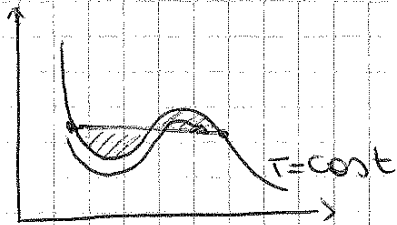
$T_r =$ temperatura ridotta

$\beta =$ fattore acentrico $= 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$

Dove non riesco ad andare, sia in un caso che nell'altro, e nella zona intermedia tra il minimo e il massimo.

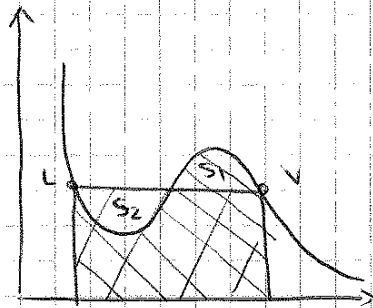
Le zone al di fuori di questa, dove avviene miscelamento, sono dette metastabili perché incapace di resistere a perturbazioni

$dA_m = - S_m dT - P dV_m$ voglio calcolarlo su questa curva:
 $\angle = T = \text{cost}$



$-(A_{mV} - A_{mL}) = P(V_{mV} - V_{mL})$

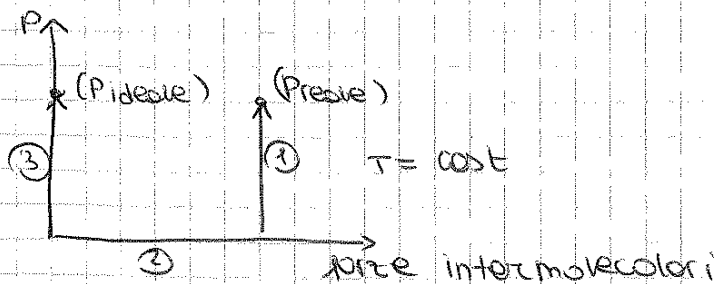
$\int_L^V P dV_m = P(V_{mV} - V_{mL})$ infatti $A_{mV} - A_{mL} = \int_L^V dA_m = - \int_L^V P dV_m$



Se $S_1 = S_2$ allora l'area del rettangolo (//) è uguale all'area sottesa dalla curva (||) ed ottengo l'eq. scritta prima

FUNZIONI RESIDUE - SCOSTAMENTO dall'IDEALITÀ

$H_m(T, P) - H_m^{id}(T, P)$



reale - ideale = scostamento

$H_m(T, P) - H_m^{id}(T, P) =$
 $= H_m(T, P) - H_m(T, P_2) +$
 $+ H_m(T, P_2) - H_m^{id}(T, P_2) +$
 $+ H_m^{id}(T, P_2) - H_m^{id}(T, P)$

①

② $\rightarrow 0$

③ $\rightarrow 0$

perché per un gas ideale H dipende solo da T e $T = \text{cost} \Rightarrow H = 0$

① scostamento H (stato 2)

② scostamento H di un gas ideale tra uno stato 1 e uno stato 2.

H non dipende da P ma solo da T se si tratta di un gas ideale \Rightarrow un fluido si comporta da gas ideale se $P \rightarrow 0$

$$H_m^{id}(T_2) - H_m^{id}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}^{id} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}^* dT$$

dove C_p^* è la C_p della sostanza reale nel limite di bassa pressione \Rightarrow valore dato

③ scostamento H (stato 1)

$$\Rightarrow H_m(T_2, P_2) - H_m(T_1, P_1) = \text{scost. H (2)} + \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}^* dT + \text{scost. H (1)}$$

\Downarrow due letture da diagramma (① e ②) e un integrale

In assenza di reazioni chimiche, avendo miscela, possiamo scegliere arbitrariamente uno stato di riferimento diverso per ogni sostanza della miscela.

• 1 SOSTANZA:

trasformatore a $P = \text{cost}$

$T_1 \rightarrow T_2$

$$Q_p = \Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT =$$

$= C_p(T_2 - T_1)$ se la capacità termica è costante, se non ci sono variazioni di fase, ecc.

Non conosciamo l'entalpia assoluta:

$T_{ref} \rightarrow H_{ref}$

$$H(T) = H_{ref} + C_p(T - T_{ref})$$

vale per qualsiasi riferimento scegliamo

• 2 SOSTANZE a e b:

$$Q_p = \Delta H = \Delta H^a + \Delta H^b =$$

$$= C_p^a(T_2 - T_1) + C_p^b(T_2 - T_1)$$

$$a) T_{ref}^{(a)} \leftrightarrow H_{ref}^{(a)}$$

$$b) T_{ref}^{(b)} \leftrightarrow H_{ref}^{(b)}$$

$$H^a(T) = H_{ref}^{(a)} + C_p^{(a)}(T - T_{ref}^{(a)})$$

$$H^b(T) = H_{ref}^{(b)} + C_p^{(b)}(T - T_{ref}^{(b)})$$

- i prodotti devono essere separati, puri e in condizioni standard

$$\Delta H_T^\circ = 12 H_{m,T,CO_2}^\circ + 6 H_{m,T,H_2O}^\circ - 2 H_{m,T,C_6H_6}^\circ - 15 H_{m,T,O_2}^\circ$$

l'entalpia di reazione standard non è qualcosa che si può misurare direttamente con un calorimetro

↓
non corrisponde a un ΔH standard

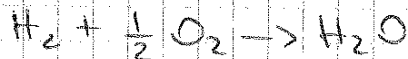
↓
devo fare due correzioni:

- devo considerare i gas reali come gas ideali
- se ci sono effetti termici di miscela bisogna deurare reagenti separati e prodotti separati.

le reazioni sono scritte come:

$$\sum_i \nu_i A_i$$

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ$$



l'entalpia di formazione standard ΔH_f° è data per una reazione di formazione di una mole della sostanza di interesse a partire dagli elementi nella forma più stabile a T.



l'entalpia di formazione di un elemento è nulla a parte certe eccezioni:

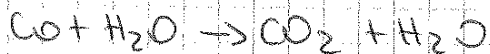
l'entalpia del diamante non è nulla ma è calcolata sulla reazione:



esprimere ΔH di reazione tramite ΔH di formazione:

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ$$

reazione formazione

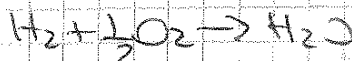
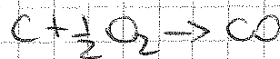


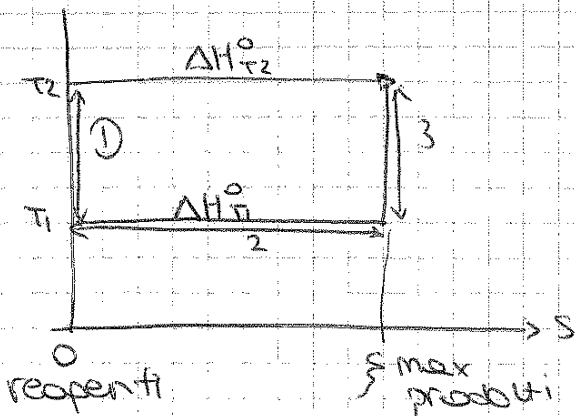
$$\Delta_f H_{CO_2}^\circ = H_{m,T,CO_2}^\circ - H_{m,T,C}^\circ - H_{m,T,O_2}^\circ$$

$$\Delta_f H_{H_2}^\circ = H_{m,T,H_2}^\circ - H_{m,T,H_2}^\circ$$

$$\Delta_f H_{CO}^\circ = H_{m,T,CO}^\circ - \frac{1}{2} H_{m,T,O_2}^\circ - H_{m,T,C}^\circ$$

$$\Delta_f H_{H_2O}^\circ = H_{m,T,H_2O}^\circ - \frac{1}{2} H_{m,T,O_2}^\circ - H_{m,T,H_2}^\circ$$





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

$\Delta_r H_T^\circ$ e $\Delta_f H_T^\circ$ possono essere misurate tramite calorimetro e questo ci permette di scrivere delle equazioni.

Con l'entropia non si può fare: con misurazioni calorimetriche non trovo le ΔS

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Devo costruire una scala delle entropie da poter usare, per farlo applico il terzo principio della termodinamica

3° PRINCIPIO della TERMODINAMICA:

La variazione di entropia di una trasformazione isoterma che coinvolge solo sostanze in equilibrio interno tende a zero solo quando la temperatura tende a zero.

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

Questo vuol dire che coinvolge sostanze che si trovano nello stato più stabile.

Arbitrariamente ponga $T = 0\text{K}$ e $p^\circ = 1\text{ bar}$:

- $S_{m,p}^\circ = 0$ per ogni elemento nel suo stato di riferimento più stabile.

- $S_{m,p}^\circ = ?$ per un composto



$$\Delta S^\circ = S_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{1}{2} S_{m,\text{O}_2}^\circ - S_{m,\text{H}_2}^\circ$$

Se oltre ad avvenire in condizioni standard, la trasformazione avviene anche a 0K , allora per il 3° principio $\Delta S^\circ = 0$

$$0 = S_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0 - 0 \rightarrow \text{da } S^\circ \text{ degli elementi } \bar{=} \text{ zero}$$

⑤ il grado di avanzamento di una reazione:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$$

numero di moli iniziali

creosce man mano che la reazione avanza

⑥ la condizione di equilibrio:

$$G = \min$$

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

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

$$\Delta_r G = 0 \text{ equilibrio}$$

< 0 la reazione sta avanzando: reagenti → prodotti

> 0 la reazione sta retrocedendo: reagenti ← prodotti.
la reazione che avviene è opposta a quella che abbiamo scritto.

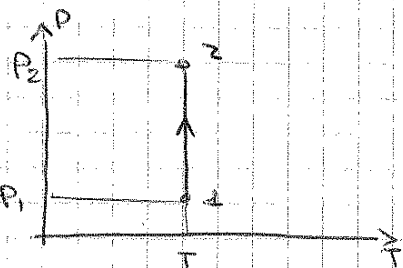
Come legare il potenziale chimico a grandezze legate alle composizioni di gas ideali?

• GAS PURO IDEALE

$$\mu = G_m$$

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

Vogliamo valutare μ a due stati a P diversi:



$$\int_1^2 d\mu = - \int_1^2 \cancel{S_m dT} + \int_1^2 V_m dP$$

$\leftarrow = 0$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP =$$

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

$$\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP =$$

$$\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\underbrace{c\mu_c^\circ + d\mu_d^\circ - a\mu_a^\circ - b\mu_b^\circ}_{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ} = -RT \left[\ln \left(\frac{P_c}{P_0} \right)^c + \ln \left(\frac{P_d}{P_0} \right)^d - \ln \left(\frac{P_a}{P_0} \right)^a - \ln \left(\frac{P_b}{P_0} \right)^b \right]$$

$$= -RT \left[\frac{\ln \left(\frac{P_c}{P_0} \right)^c \left(\frac{P_d}{P_0} \right)^d}{\left(\frac{P_a}{P_0} \right)^a \left(\frac{P_b}{P_0} \right)^b} \right]$$

al numeratore le pressioni parziali dei reagenti elevate ai loro coefficienti stechiometrici e normalizzate a P_0 , e al denominatore quelle dei prodotti.

$$= \ln K_p^\circ$$

$$\mu_i(T) = G_{m,i,T}$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i G_{m,i,T} = \Delta_r G_r^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$\Delta_r G_r^\circ = -RT \ln K_p^\circ \quad \text{con } K_p^\circ \text{ costante di equilibrio in condizioni standard}$$

$$K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i}$$

la prodotto di tutte le specie presenti

dove $\nu_i > 0$ re prodotti

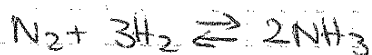
$\nu_i < 0$ re reagenti

$$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT}}$$

\Downarrow
 K_p° dipende solo da $T \Rightarrow$ in realtà quindi non è una costante ma una funzione che dipende solo da una variabile, T .

Nei calcoli di solito non si usa K_p° ma K_p .

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = K_p^\circ (P_0)^{\sum_i \nu_i}$$



$$K_p^\circ = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P_0} \right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P_0} \right) \left(\frac{P_{H_2}}{P_0} \right)^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \underbrace{(P_0)^2}_{K_p}$$

$$K_p^\circ = K_p (P_0)^2$$

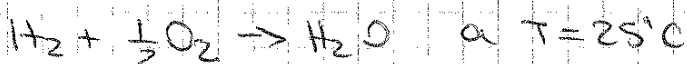
$$K_p = K_p^\circ (P_0)^{-2} = K_p^\circ (1 \text{ bar})^{-2}$$

$\Rightarrow K_p^\circ$ è numericamente uguale a K_p ma non in termini di unità di misura

completamente spostata verso i reagenti

Possiamo considerare un riferimento:

- $\frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT} < -12$ $K_p \uparrow$
- $\frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT} > +12$ $K_p \downarrow$
- $-12 < \frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT} < +12$ ha senso calcolarlo



$$\Delta_r G_r^\circ = \Delta_r H_r^\circ - T \Delta_r S_r^\circ$$

quando T è bassa, $T \Delta S$ è trascurabile e ΔG è legato a ΔH :

$$\Delta_r G_r^\circ \approx \Delta_r H_r^\circ$$

quando T è alta $\Rightarrow \Delta_r G_r^\circ \approx -T \Delta_r S_r^\circ$

Se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno (ad esempio entrambi positivi) a basse temperature prevale ΔH e avremo un ΔG positivo (la reazione procede verso sinistra) se aumentiamo la temperatura il mio ΔG passa da positivo a negativo (la reazione si sposta verso destra).



Se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno, variando la temperatura posso variare la direzione della reazione

Per esempio un caso in cui si rompono i legami: $N_2 \rightleftharpoons 2N$

$\Delta_r H_r^\circ > 0$ per rompere i legami si deve fornire energia

le due specie sono gassose $\Rightarrow \Delta_r S_r^\circ > 0$

↓
a bassa T la reazione va verso sinistra, ad alta T la reazione va verso destra.

EQUAZIONE di VANIT HOFF

$$\ln K_p^\circ = - \frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT}$$

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

$$\frac{d(\Delta_r G_r^\circ)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ \right) = \sum_i \nu_i \frac{dG_{m,i}^\circ}{dT}$$

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

$$\left(\frac{\Delta_r G_r^\circ}{dT} \right)_P = -S_m$$

① Calcolare $K_p^\circ(T)$:

due modi:

• 1° MODO: ① calcolo K_p° a 25°C cioè valutando:

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

② valutato $K_p^\circ(298\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT}}$

③ valutato $H_{m,i}^\circ(T) = H_{m,i,298}^\circ + \int_{298}^T C_{p,m,i}^\circ(T) dT$

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

④ applico la legge di Van't Hoff con $T_1 = 298$ e $T_2 =$ temperatura che mi interessa.

• 2° MODO: ① valutato $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$

$$H_{m,i}^\circ = \underbrace{H_{m,i,298}^\circ}_{\text{tab.}} + \int_{298}^T C_{p,m,i}^\circ dT$$

② valutare $\Delta_r S_r(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$

$$S_{m,i}^\circ = \underbrace{S_{m,i,298}^\circ}_{\text{tab.}} + \int_{298}^T \frac{C_{p,m,i}^\circ}{T} dT$$

③ $\Delta_r G_r^\circ = \Delta_r H_r^\circ - T \Delta_r S_r^\circ$

④ $RT \ln K_p^\circ(T) = - \Delta_r G_r^\circ$

② $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$

③ impostare equilibrio:

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = \frac{n_{i,0} + \nu_i \xi}{\sum_j (n_{j,0} + \nu_j \xi)} P$$

$$K_p^\circ = f(\xi) \Rightarrow \xi$$

funzione omogenea di grado n

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

se moltiplico per una costante $a > 0$ ottengo una funzione omogenea e deve valere questa condizione affinché lo sia:

$$f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) = a^n f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Se $a=1$ ottengo il teorema di Eulero

DERIVATA delle funzioni omogenee

$$f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) = a \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

faccio la derivata parziale $\frac{\partial}{\partial x_i}$

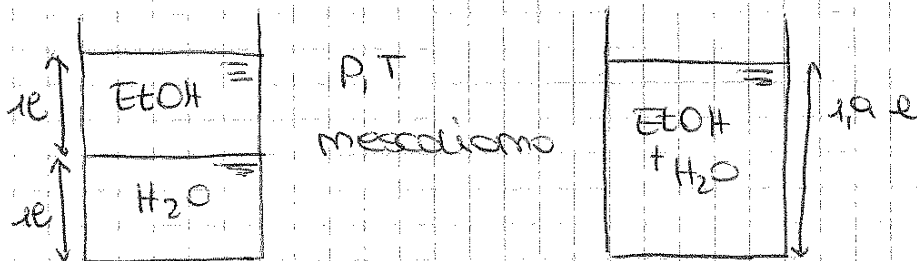
$$\frac{\partial}{\partial x_i} f(ax_1, \dots, ax_k) = \frac{\partial}{\partial x_i} a \cdot f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\frac{\partial f(ax_1, \dots, ax_k)}{\partial (ax_i)} \cdot \frac{\partial (ax_i)}{\partial x_i} = a \cdot \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_k)}{\partial x_i}$$

$$\frac{\partial f(ax_1, \dots, ax_k)}{\partial (ax_i)} \cdot a = a \cdot g(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

$$g_i(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) \cdot a = a \cdot g(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

$$g(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) = g(x_1, x_2, \dots, x_k)$$



Il volume diminuisce perché le molecole sono di dimensioni diverse e raggiungono un impaccamento migliore

$$y = y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

grandezza parziale molare

numero di moli di tutte le altre specie costanti

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

potenziale chimico

a T, P, costanti $V(3n_1, 3n_2, \dots, 3n_k) = 3V(n_1, n_2, \dots, n_k)$

Per le grandezze estensive vale la relazione:

$$y(an_1, an_2, \dots, an_k) = a y(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$\bar{y}_i(an_1, an_2, \dots, an_k) = \bar{y}_i(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$G = H - Ts$ derivo quest'equazione per $\left(\frac{\partial}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq i}$

$$\bullet \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq i} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq i}$$

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

$$\boxed{\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i}$$

$$\bullet \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}\right]_{P,T,n_j \neq i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq i}$$

$$\underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,T,n_j \neq i}\right]_{P,n_j}}_{\bar{G}_i} = -\bar{S}_i$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\bar{S}_i}$$

$$\bullet \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V$$

con gli stessi passaggi ottengo:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \bar{V}_i}$$

Se noi conosciamo il potenziale chimico μ_i in funzione di T, P e composizione:

$$\mu_i(P, T, n_1, \dots, n_k)$$

$$\mu_i(P, T, x_1, \dots, x_k)$$

Miscela di gas ideali

per esprimere \bar{V}_i in funzione di $f(T, P, x_1, x_2, \dots, x_k)$ esistono due modi diversi:

a) partendo dall'equazione di stato volumetrica

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT$$

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT}{P}$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \bar{e} \text{ uguale al volume molare}$$