



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 793**

**DATA: 20/01/2014**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Miglietta**

**MATERIA: Termodinamica Chimica + Eserc.**

**Prof. Vanni\_Branchero**

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.**

APPUNTI

ed ESERCIZI

di TERMODINAMICA  
CHIMICA

prof. VANNI  
- BANCHERO

# EQUILIBRIO TERMODINAMICO:

Condizione a cui si porta un sistema isolato spontaneamente quando le sue proprietà NON variano più nel tempo.

• Sistema NON isolato:

- / ha raggiunto condizioni stazionarie
- / le sue condizioni NON cambiano se andiamo ad isolare il sistema

## EQUILIBRIO TD

- EQUILIBRIO MECCANICO:**
  - assenza di moti interni
- EQUILIBRIO TERMICO:**
  - assenza di flussi termici tra sistema ed esterno o tra parti del sistema
- EQUILIBRIO MATERIALE:**
  - assenza di reazioni chimiche o di trasformazioni di materia fra sistema ed esterno o tra parti del sistema

• Stato di equilibrio TD

- Sistema monofase (N componenti)

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

→ caratterizzano in MANIERA COMPLETA un tale sistema in equilibrio

- Sistema multifase

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

→ "   
  $e = 1, 2, \dots$

fissati questi valori si possono definire tutti i moti

**FUNZIONI DI STATO:** date in maniera UNIVOCA dalle variabili di stato

**EQUAZIONI DI STATO:** relazioni fra funzioni e variabili di stato

**TRASFORMAZIONE:** passaggio da uno stato ad un altro

$$F(x, y) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \boxed{dy}$$

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

relazione tra  
le variabili:

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

$$\Rightarrow \boxed{dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz}$$

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left[ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] \\ &= \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right] dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \end{aligned}$$

• METODO MECCANICO

$F(x, y)$

$$\swarrow \left(\frac{dF}{dx}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{dx}{dx}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dy}{dx}\right)_z \quad \textcircled{*}_1$$

$$\swarrow \left(\frac{dF}{dz}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{dx}{dz}\right)_x}_{=0} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \quad \textcircled{*}_2$$

• Caso particolare  $F(x, y) = z$

$$\textcircled{*}_2 \quad \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_x}_{=1} = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

$$\textcircled{*}_1 \quad \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z}_{=0} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

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

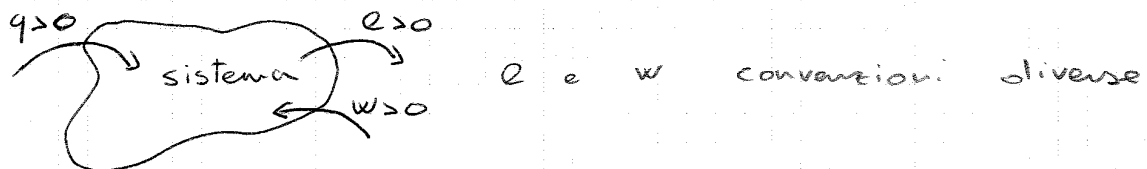
- ENERGIA** • proprietà legata alla capacità di compiere lavoro
- variabile di stato estensiva
  - in ogni trasformazione  $E$  si conserva

$$E = \cancel{\Phi} + \cancel{K} + U$$

TRASCURABILI

$U$  è definita a meno di una costante additiva  
 $\Rightarrow$  si considera  $\Delta U$

(Ipotesi: SISTEMA CHIUSO)



**LAVORO:** trasferimento di  $E$  fra sistema e ambiente esterno per azioni meccaniche o elettriche.

**CALORE:**  $E$  trasferita a seguito di differenza di temperatura fra sistema ed esterno

(vedi "BRUTTA")

**X**ESPANSIONE QUASI STATICA (reversibile)

$$dL = F dx \quad F = PA$$

$$\Rightarrow dL = P A \underbrace{dx}_{dV} \quad (\text{risultato generale per condizioni reversibili})$$

• Trasformazione isobara

$$L = \int_i^f P dV = P \int_i^f dV = P (V_f - V_i)$$

• Trasformazione isoterma (LEGGE DI BOYLE  $PV = c$ )

$$L = \int_i^f \frac{P_i V_i}{V} dV = P_i V_i \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

CALORE  $\approx$  proporzionale alla diff di T

$$dq = C dT$$

$$\bullet dq_v = C_v dT$$

$$C_v = \left[ \frac{J}{K} \right]$$

capacità termica a volume costante

$$\bullet dq_p = C_p dT$$

② TRASF A P COST:



SIST. CHIUSO: in grado di compiere lavoro per espansione

CONDIZIONI DI QUASI EQUILIBRIO TERMICO trasformazione reversibile

$C_p$  è estensiva  $\Rightarrow$  (es)  $C_{pm}$

**oss** L'energia è una FUNZIONE DI STATO

• L'energia SI CONSERVA, tenendo conto de:

$$\Delta E = \cancel{\Delta K} + \cancel{\Delta \Phi} + \Delta U \quad (\cancel{\Delta} \text{ie termine di generazione})$$

$$\Delta E = q - e \Rightarrow \boxed{\text{PRIMO PRINCIPIO}} \quad \Delta U = q - e \quad (\text{per un SISTEMA CHIUSO})$$

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

APPLICHIAMO IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TD

• Sistema chiuso, trasf. isobara, solo lavoro di volume

$$q_p - e = U_2 - U_1 \quad \text{a } P \text{ COST } \text{e} \text{a } \text{trasf REVERSIBILE}$$

$$\Rightarrow e = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1)$$

quindi:

$$\textcircled{q_p} = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$q_p = C_p \Delta T$$

$$\Delta H_p = C_p \Delta T$$

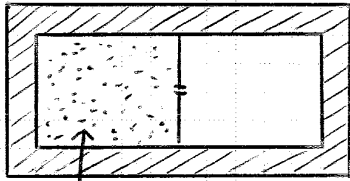
$$\leftarrow \text{quindi} \quad = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$= H_2 - H_1 = \textcircled{\Delta H}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow C_P - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \end{aligned}$$

per un gas ideale  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

### ESPERIMENTO DI SOULE (primo tentativo di esprimere $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ )



- sistema adiabatico diviso in due (una parte vuota, una contiene gas)
- Si apre la valvola e si lascia finire il gas fino a  $T_f$  e  $V_f$

$T_i$

~~$q - \ell = \Delta U \Rightarrow U = \text{cost}$~~

ADIAB      NON C'È ESPANSIONE

$$\frac{T_f - T_i}{V_f - V_i} \approx \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \mu_J \text{ coefficiente di SOULE}$$

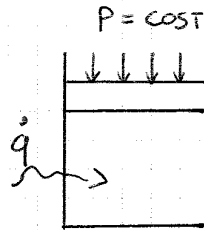
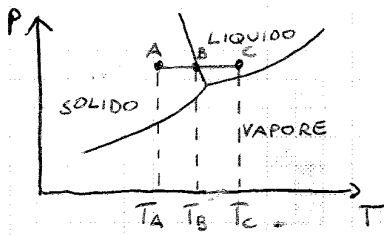
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1 \Rightarrow -1 / \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

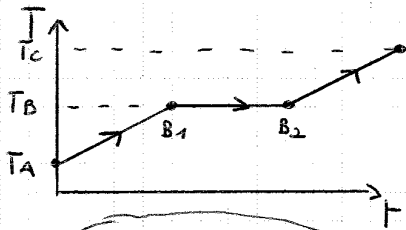
$$\Rightarrow C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[ -\mu_J C_V + P \right]$$



# PASSAGGI DI STATO



$$\dot{q} = \frac{q}{\text{Tempo}}$$



$T_B$  = Temperatura di fusione

tratto  $B_1 B_2$  :

$$q_{fus} - e_{fus} = U_{eig} - U_{solido}$$

$$\begin{aligned} \bullet e_{fus} &= P (V_{eig} - V_{solido}) \quad P = \text{cost} \\ \bullet q_{fus} &= (U_{eig} + P V_{eig}) - (U_{solido} + P V_{solido}) \\ &= H_{eig} - H_{solido} \end{aligned}$$

(valida per ogni passaggio di stato)

## GAS PERFETTI

$$PV = nRT \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

$$H = U + PV = U(T) + nRT \Rightarrow H = H(T)$$

$$C_V = \frac{dU(T)}{dT}$$

$$C_P = \frac{dH(T)}{dT}$$

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + nRT)}{dT} - \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{d(nRT)}{dT} = nR \end{aligned}$$

# "COMPOSIZIONE" ENERGIA INTERNA

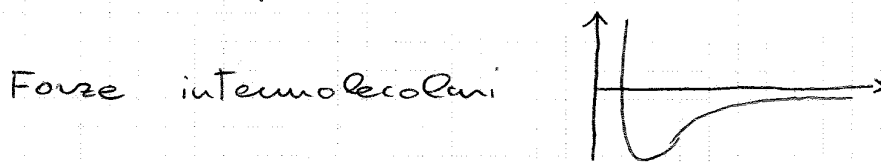
$$U_m = U_{\text{riposo}} + U_{\text{strutt. elettrica}} + U_{\text{trasl.}} + U_{\text{rotaz.}} + U_{\text{vibr.}} + U_{\text{inter.}}$$

$U_{\text{riposo}}$ : posiz. delle molecole  
 $U_{\text{strutt. elettrica}}$ :  $e^-$  allo stato fondamentale  
 $U_{\text{trasl.}}$ : energia cinetica delle molecole  
 $U_{\text{rotaz.}}$ : molecole che ruotano  
 $U_{\text{vibr.}}$ : vibrazione interna delle molecole  
 $U_{\text{inter.}}$ : forze intermolecolari

$$U_{\text{TR},m} = \frac{3}{2} RT \quad \text{sempre}$$

$$U_{\text{ROT},m} \begin{cases} = RT & \text{per molecole lineari} \\ = \frac{3}{2} RT & \text{" " NON lineari} \\ = 0 & \text{" " monoatomiche} \end{cases}$$

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



due molecole di un gas perfetto NON risentono di questa interazione. → diventa importante per gas reali, liquidi e solidi

GAS MONOATOMICO (Bassa pressione)  $R = 8,314 \text{ J/K}$

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

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

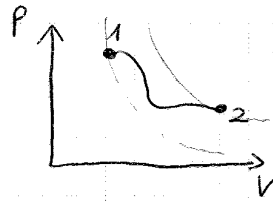
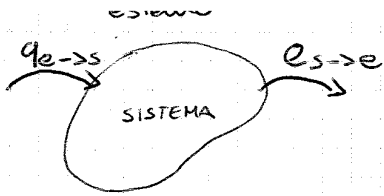
$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \Rightarrow C_{p,m} = \frac{5}{2} R$$

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

GAS BIATOMICO (Bassa pressione)

$$U_m = c_{\text{OST}} + \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT$$

$$\Rightarrow C_{v,m} = \frac{5}{2} R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2} R \quad \gamma = \frac{7}{5}$$



$$\Delta U_s = q_{e \to s} - q_{s \to e}$$

$$\Delta U_e = q_{s \to e} - q_{e \to s} = -q_{e \to s} + q_{s \to e}$$

$$\Rightarrow \Delta U_s + \Delta U_e = 0$$

l'energia dell'universo NON varia

### ENTROPIA

$$\Delta S_s = \frac{q_{e \to s}}{T} + S_{g,s}$$

$$\Delta S_e = \frac{-q_{e \to s}}{T} + S_{g,e}$$

$$\Delta S_{universo} = 0 + \underbrace{(S_{g,s} + S_{g,e})}_{> 0}$$

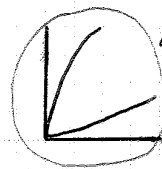
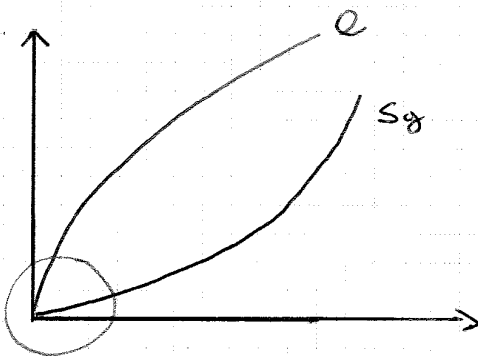
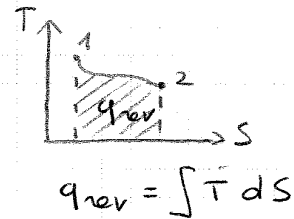
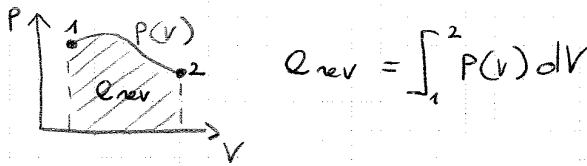
ogni volta che avviene una trasform. reale  $S_{univ} \uparrow$  AUMENTA

/ Si è introdotta S per ANALOGIA:

$$\begin{aligned} dq_{rev} &= p \, dV \\ &= E \, dQ \\ &= \sigma \, dA \end{aligned}$$

$$dq_{rev} = \begin{matrix} \text{intensiva} \\ \text{estensiva} \end{matrix} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{d} \end{matrix} \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{Y} \end{matrix}$$

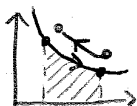
$$\Rightarrow dq_{rev} = T \, dS$$



$e \gg Sg$   
rappresentazione fisica di una trasf. rev. (velocità molto bassa)

**OSS**

perché una macchina abbia un lavoro utile bisogna lavorare a T differenti.



$$\Delta U = 0 \quad q_{rev} - q_{rev} = 0$$

in questa situazione  $l_{rev} = 0 \quad e_{in} < 0$

## FORMULAZIONE DI KELVIN - PLANCK

Non è possibile costruire una macchina termica che operi in condizioni cicliche ed abbia come unico effetto la trasformazione di calore in lavoro partendo da un'unica sorgente termica

(NON è possibile trasformare interamente il calore in lavoro)



1° PRINCIPIO

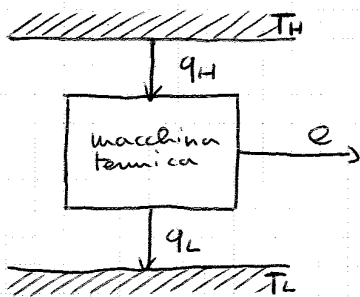
$$\sum_{i=0} \Delta U = q - e \Rightarrow q = e$$

2° PRINCIPIO

$$\sum_{i=0} \Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q}{T} + S_g = 0$$

$$\Rightarrow q = -T S_g < 0$$

## CARNOT



- $q - e = \Delta U$   
 $q_H - q_L - e = 0$

- $\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} + S_g = \Delta S = 0$   
 $\int \frac{dq}{T}$

$$e = q_H - q_L \Rightarrow q_L = q_H - e$$

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

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

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

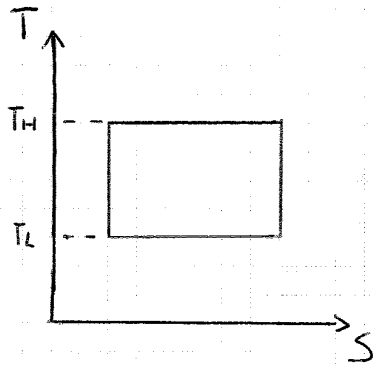
$\leftarrow \begin{matrix} = 0 & \text{se } e_{rev} \\ \neq & \text{se } e_{im} \end{matrix}$

$$\Rightarrow e_{rev} = q_H \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

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

$$(T_H > T_L)$$

• Ciclo di Carnot su diagramma:

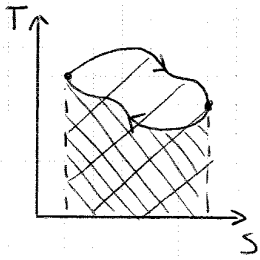


• REVERSIBILE :  $ds = \frac{dq}{dT} + \frac{dS_g}{T}$

$dq = Tds$

•  $\eta_{\text{CARNOT}}$  massimo possibile

• RICHIAMO



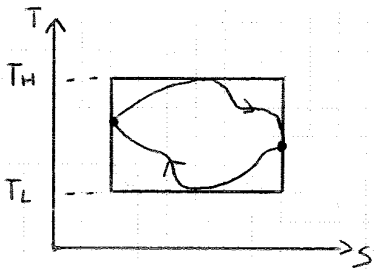
$q_{in}$

$q_{out}$

$q - Q = \Delta U = 0$   
 $q_{in} - q_{out}$

$Q = q_{in} - q_{out}$

quindi,



$q_{in}^c > q_{in}^{REALE}$   
 $q_{out}^c < q_{out}^{REALE}$

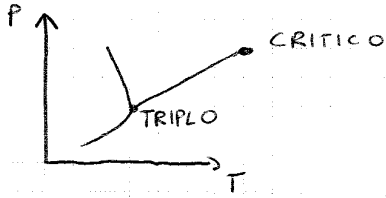
in generale :  $\eta = \frac{Q}{q_{in}} = \frac{q_{in} - q_{out}}{q_{in}}$

$\Rightarrow \eta^{REALE} = \frac{q_{in}^R - q_{out}^R}{q_{in}^R} = 1 - \frac{q_{out}^R}{q_{in}^R}$

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

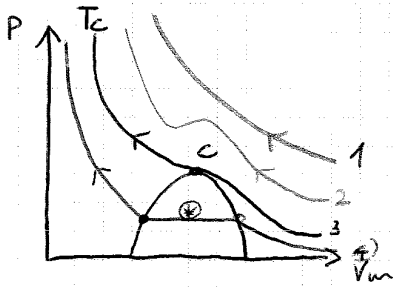
$\eta^R < \eta^c$

15/03/15



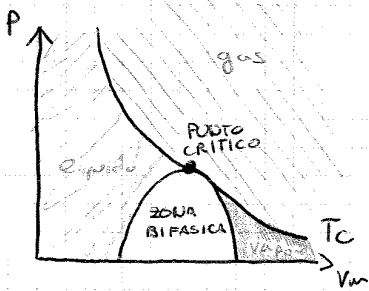
VARIANZA =  $n + f - c$

②  $V=2 \Rightarrow$  tutte le variabili sono funzione di due variabili intensive  $(P, T) \rightarrow V_m, U_m, H_m, \rho$

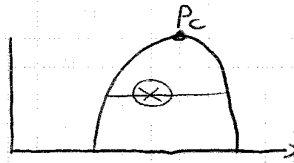


⊗ transizione liquido-vapore dove aumenta quantità di liquido MA  $P=cost$

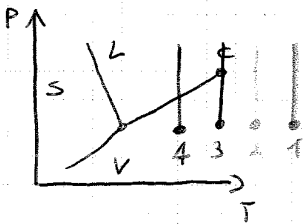
$T_{CRITICA}$  al di sopra;



gas  $\rightarrow$  NON può essere liquefatto per sola compressione



⊗ proprietà medie della miscela



SALTO NELLE PROPRIETA (discontinuità di proprietà)

$\Leftrightarrow$  passaggio attraverso zona bifasica

CONDIZIONE EQUILIBRIO

18/02/2013

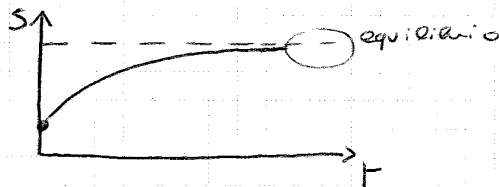
• Sistema isolato  $dS = \frac{dQ}{T} + dS_g$

TR. NAT  $dS_g > 0$

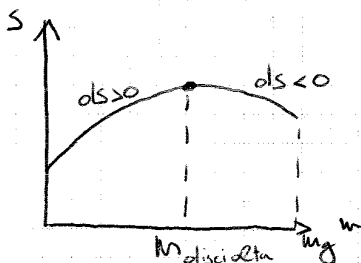
TR. REV  $dS_g = 0$

$\Rightarrow$  Sistema isolato  $dS = dS_g \geq 0$

⊗ TERMO ACQUA + GHIACCIO

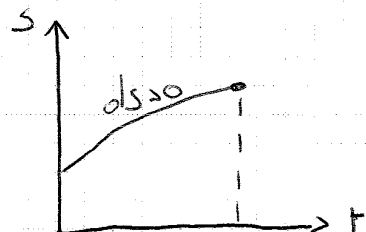


Il sistema si porta nello stato ad ENTROPIA MASSIMA



$0 < m_d < m_g$

Le condiz. iniz. determinano se il ghiaccio si scioglie complet. o no.



/ Significato fisico di A:

$$Q = Q_{U_{HE}} + Q_{V_{LIVE}} \quad T, V \text{ cost} \quad \text{SISTEMA CHIUSO}$$

$$\begin{cases} dq - dQ_{V_{LIVE}} - dU_{HE} = dU & dq = dU + dU \\ TdS = dq + TdS_g \end{cases}$$

$$\Rightarrow TdS = dU + dU + TdS_g$$

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

N.B.  
 $Q_U = -\Delta A - E_{diss}$   
 $Q_{U_{rev}} = -\Delta A$   
 massimo lavoro ottenibile in un sistema chiuso a T, V cost

/ Significato fisico di G:

$$dQ_r = P dV \quad P, T \text{ cost} \quad \text{SISTEMA CHIUSO}$$

$$\begin{cases} dq - dU - dQ_r = dU & dq = dU + \underbrace{dU + P dV}_{dH} \\ TdS = dq + TdS_g \end{cases}$$

$$\Rightarrow TdS = dH + dU + TdS_g$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dU &= -dH + TdS + TdS_g \\ &= -dG + TdS_g \end{aligned}$$

$Q_U = -\Delta G - E_{diss}$   
 $Q_{U_{rev}} = -\Delta G$

OSSERVAZIONI

- U, H, S sono GRANDEZZE CONVENZIONALI
- ΔU, ΔH, ΔS " " FISICHE
- $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$   $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$   $Q_{lim} \frac{\Delta U}{\Delta V}$  G. FISICHE
- $G = H - TS$  convenzionale  
 $\Delta G_{|T=cost} = G_2 - G_1 = \underbrace{(H_2 - H_1)}_{\Delta H} - T \underbrace{(S_2 - S_1)}_{\Delta S}$  G. FIS.  
 $_{NON T \text{ cost}} \Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$  G. CONVENZIONALE
- tutte le derivate di G rispetto a T NON hanno significato fisico:  $(\frac{\partial G}{\partial T})_x = Q_{lim} \frac{G(T+\Delta T) - G(T)}{\Delta T}$   
 invece rispetto a qualsiasi altra variabile S.I.

RICHIAMO MATEMATICO

$$dz(x,y) = \frac{\partial z(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial z(x,y)}{\partial y} dy$$

$$= M dx + N dy$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \overbrace{\frac{\partial z(x,y)}{\partial x}}^M = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial z(x,y)}{\partial y}$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

EQUAZIONI DI MAXWELL

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

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ \bullet H &= U + PV \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV - VdP \\ &= TdS - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP \end{aligned}$$

$$\bullet A = U - TS$$

$$\begin{aligned} dA &= dU - TdS - SdT \\ &= \cancel{TdS} - PdV - \cancel{TdS} - SdT \end{aligned}$$

$$\bullet G = H - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= \cancel{TdS} + VdP - \cancel{TdS} - SdT \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} / \quad dS(T, V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{K} dV \end{aligned}$$

infatti:  $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$        $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{K}$

$$\begin{aligned} / \quad dS(T, P) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \frac{C_P}{T} dT + \alpha V dP \end{aligned}$$

infatti:  $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$        $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$

RIASSUMENDO

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left(\frac{\alpha}{K} T - P\right) dV \\ dH &= C_P dT + V [1 - \alpha T] dP \\ dS &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{K} dV \\ dS &= \frac{C_P}{T} dT + \alpha V dP \end{aligned}$$

	GAS ID.	GAS REALI	LIQUIDI	SOLIDI
EFFETTO DELLA T	IMPORTANTE	IMP	IMP	IMP
EFFETTO DELLA P	NO EFFETTO	MODERATO ( $\Delta P > 5 \text{ atm}$ )	spesso trascurabile ( $\Delta P > 30 \text{ atm}$ )	quasi trascurabile ( $\Delta P > \dots$ )
	IMP	IMP		
EFFETTO DEL V	NO EFF	MOD.	IMP	IMP

## SISTEMA CHIUSO MONOFASE (composizione costante)

22/03/2013

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

$$= -S dT + V dP$$

$$G = G(T, P, n, \dots)$$

## SISTEMA APERTO (no reazioni)

$$\bullet dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{S \neq i}} dn_i$$

$$= -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

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

▲ POTENZIALE CHIMICO

altre variabili di stato:

$$\bullet H = G + TS$$

$$dH = dG + T dS + S dT$$

$$dH = T dS + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\bullet U = H - PV$$

$$dU = dH - P dV - V dP$$

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\bullet A = U - TS$$

$$dA = dU - T dS - S dT$$

$$dA = -S dT - P dV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

→ a T, P cost

$$[dG < 0 \text{ trasf. NATURALE}]$$

$$[dG = 0 \text{ EQUILIBRIO}]$$

$$[dG = - \sum_{\substack{T \\ =0}} dT + V \sum_{\substack{P \\ =0}} dP + \sum_i \sum_e \mu_i^e dn_i^e]$$

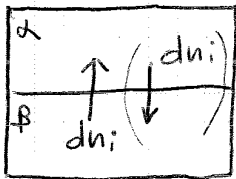
$$\Rightarrow \sum_e \sum_i \mu_i^e dn_i^e = 0$$

$$\boxed{\text{oss}} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \begin{cases} \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots) \\ \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots) \end{cases}$$

• Un solo componente:

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

## EQUILIBRIO DI FASE



$$\begin{aligned} dn_i^\alpha &= dn_i \\ dn_i^\beta &= -dn_i \end{aligned} \quad \left( \begin{array}{l} dn_i^\alpha = -dn_i \\ dn_i^\beta = dn_i \end{array} \right)_{\text{ALTRO CASO}}$$

a T, P cost

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i \quad (*)$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots \quad \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$(*) \quad \begin{cases} = 0 & \text{equilibrio} \\ < 0 & \text{trasformazione naturale} \end{cases}$$

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i < 0$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta < 0 \quad \mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$$

$$\Rightarrow \beta \xrightarrow[\text{e min.}]{\text{spostamento di materia}} \alpha$$

# REGOLA DELLE FASI

26/03/2013

- sistema chiuso  $Q = Q_V$
- NO reazioni chimiche
- equilibrio

- $\varphi$  fasi
- $C$  componenti

$$\begin{matrix} P, T \\ \mu_1^{(1)}, \mu_2^{(1)}, \dots, \mu_c^{(1)} \\ \mu_1^{(2)}, \mu_2^{(2)}, \dots, \mu_c^{(2)} \\ \vdots \\ \mu_1^{(\varphi)}, \mu_2^{(\varphi)}, \dots, \mu_c^{(\varphi)} \end{matrix}$$

/ tutte le ~~altre~~ grandezze possono essere scritte in funzione di queste.  
 → possono essere addebitate ridondanti:

$$\rho(P, T, \mu_1, \mu_2, \dots) \\ x_1, x_2$$

$$\left[ \begin{matrix} P, T \\ x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)} \\ x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_c^{(2)} \\ \vdots \\ x_1^{(\varphi)}, x_2^{(\varphi)}, \dots, x_c^{(\varphi)} \end{matrix} \right] 2 + \varphi C$$

MA sapendo che:  
 $x_1^{(a)} + x_2^{(a)} + \dots + x_{c-1}^{(a)} = 1 - x_c^{(a)}$   
 $\Rightarrow \varphi$  relazioni di congruenza

inoltre condizioni di eq. TD:  $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$   
 $\Rightarrow (\varphi - 1) C$  relazioni tra:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} (T, P, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_c^{(\alpha)})$$

$$\Rightarrow V = \underbrace{2 + \varphi C}_{\text{variabili totali}} - \underbrace{\varphi}_{\text{relazioni di congruenza}} - \underbrace{(\varphi - 1) C}_{\text{relazioni di equilibrio}}$$

$$\Rightarrow V = \underbrace{C}_{\text{componenti}} + \underbrace{2}_{\text{fattori fisici}} - \underbrace{\varphi}_{\text{numero delle fasi}}$$

$\sum_i V_i$  correttivo da applicare se avviene una reazione chimica  $\nu$

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

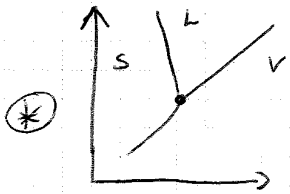
• altre condizioni

ELETTRONEUTRALITÀ }  $a$   
 STECHIOMETRIA

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

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

con  $C^* = C - \nu - a$



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

$$\frac{dP}{dT} > 0$$

$$\begin{array}{l} S \rightarrow V \\ L \rightarrow V \end{array}$$

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

$$0 \approx \Delta V_{S \rightarrow L} \leq 0$$

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

S → L

$$\begin{array}{l} S \rightarrow V \\ L \rightarrow V \end{array}$$

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

⇒

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

CLAUSIUS - CLAPEYRON

$$\frac{d \ln P}{dT}$$

quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m, tr}}{T \Delta V_{m, tr}}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{m, tr}}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \cdot \frac{1}{T} dT \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

- (\*) I diagrammi di equilibrio NON esauriscono le informazioni.

⇒ ∃ METASTADI: stadi metastabili

⊗ H<sub>2</sub>O vapore suriscaldato

## EQUAZIONI DI STATO

permettono di esprimere le funzioni di stato in funzione di (in genere) P, T.

$$(P, T), V_m, U_m, H_m, S_m, A_m, G_m$$

$$V_m = V_m(P, T) \quad H_m = H_m(P, T)$$

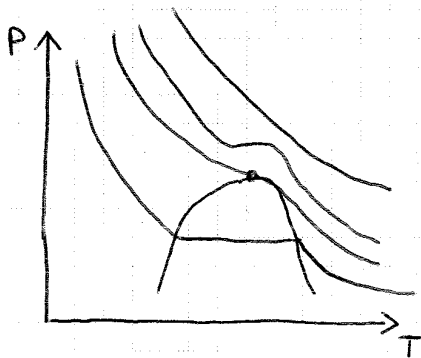
**GSS** • Un sistema è completamente definito se conosciamo due equazioni di stato:  
 / una volumetrica e una termica

• Eq. fondamentali:

$$\begin{array}{l|l|l} G_m(T, P) & S_m = - \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P & V_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T \\ H_m = G_m + T S_m & U_m = H_m - P V_m & A_m = U_m - T S_m \end{array}$$

• Equazione di stato volumetrica

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



$z = \text{ridotto}$

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

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

$$V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

## LEGGE DEGLI STATI CORRISPONDENTI:

L'equazione di stato volumetrica è  $\approx$  la stessa  $\forall$  fluido se espressa in VARIABILI RIDOTTE

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

$$\frac{R}{R} \frac{P/P_c \cdot V_m/V_{m,c}}{T/T_c} = g(P_r, T_r) \quad z = \frac{P V_m}{R T}$$

fattore di comprimibilità

$$\Rightarrow \frac{z}{z_c} = g(P_r, T_r) \quad z = z_c g(P_r, T_r)$$

per sostanze organiche e poco polari  $z_c \approx 0,27 - 0,29$

01/04/2013

• Condizioni critiche c)

$$\boxed{1)} P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2}$$

$$\bullet \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad \text{in c)} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = - \left( \frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + 2 \frac{a}{V_{m,c}^3} \right) = 0$$

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

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

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

/ DIVIDO LA 2) CON LA 3)

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

$$V_{m,c} - b = \frac{2}{3} V_{m,c} \quad b = \frac{1}{3} V_{m,c} \quad V_{m,c} = 3b$$

/ SOSTITUISCO IN 2)

$$\frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

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

$$\Rightarrow P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

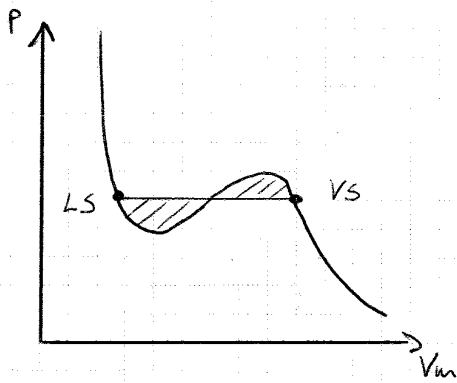
$$= \frac{4a - 3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_{m,c} = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

# COSTRUZIONE DI MAXWELL



eq. TD

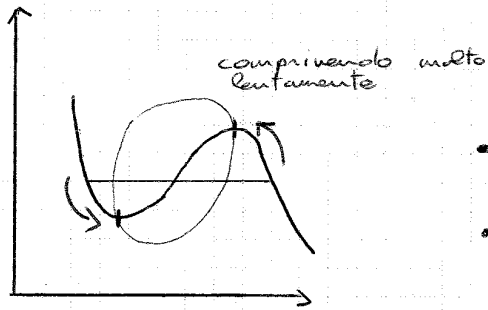
$$\mu_L = \mu_V \Rightarrow G_{m,L} = G_{m,V}$$

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + PV$$

$$\Rightarrow A_{m,L} + PV_{m,L} = A_{m,V} + PV_{m,V}$$

$$\Rightarrow -(A_{m,V} - A_{m,L}) = P(V_{m,V} - V_{m,L})$$

$$A_{m,V} - A_{m,L} = \int_L^V dA$$



comprimendo molto lentamente

• min e max, limiti raggiungibili sperimentalmente

• ZONE ESTERNE: METASTABILI

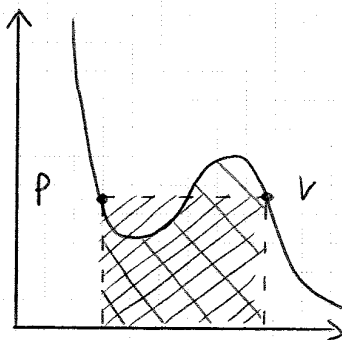
• ZONA INTERNA: INSTABILE (fluttuazioni)

$$A_{m,V} - A_{m,L} = \int_L^V dA_m$$

$$dA_m = - \sum_{T=const} \frac{\delta Q}{T} - P dV_m$$

$$\left[ \begin{aligned} -(A_{m,V} - A_{m,L}) &= P(V_{m,V} - V_{m,L}) \\ \int_L^V P dV_m &= P(V_{m,V} - V_{m,L}) \end{aligned} \right.$$

interpretazione grafica:



$$P \Delta V$$

$$\int$$



12/04/2013

## • 1 sostanza (trasferimento a $P = \text{cost}$ )

q sistema  
↓

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

$$T_{\text{rif}} \leftrightarrow H_{\text{rif}}$$

$$H(T) = H_{\text{rif}} + c_p (T - T_{\text{rif}})$$

## • 2 sostanze (a, b)

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

$$a) T_{\text{rif}}^{(a)} \leftrightarrow H_{\text{rif}}^{(a)} \Rightarrow H^{(a)}(T) = H_{\text{rif}}^{(a)} + c_p^{(a)}(T - T_{\text{rif}})$$

$$b) T_{\text{rif}}^{(b)} \leftrightarrow H_{\text{rif}}^{(b)} \Rightarrow H^{(b)}(T) = H_{\text{rif}}^{(b)} + c_p^{(b)}(T - T_{\text{rif}})$$

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

$$= \cancel{H_{\text{rif}}^{(a)}} + c_p^{(a)}(T_2 - \cancel{T_{\text{rif}}^{(a)}}) - \cancel{H_{\text{rif}}^{(a)}} - c_p^{(a)}(T_1 - \cancel{T_{\text{rif}}^{(a)}}) + \cancel{H_{\text{rif}}^{(b)}} + c_p^{(b)}(T_2 - \cancel{T_{\text{rif}}^{(b)}}) - \cancel{H_{\text{rif}}^{(b)}} - c_p^{(b)}(T_1 - \cancel{T_{\text{rif}}^{(b)}})$$

$$\Rightarrow q_p = c_p^{(a)}(T_2 - T_1) + c_p^{(b)}(T_2 - T_1)$$

## SOSTANZE PURE, STATO STANDARD

- Temperatura  $T$ , pressione  $P^0 = 1 \text{ bar}$
- se gas: condizioni ideali
- $V_m^0$   $V_{m,298}^0$   $H_{m,T}^0$   $S_{m,T}^0$



# SCALA CONVENZIONALE di H

$$\begin{cases} H_{m,298}^{\circ} = 0 & \text{per elementi nel loro stato} \\ & \text{più stabile} \\ H_{m,298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ} & \text{a } 298 \text{ K} \end{cases}$$



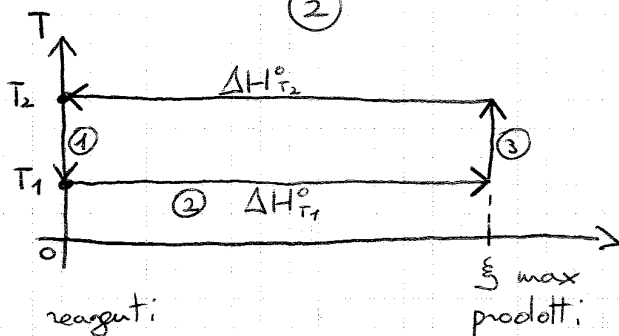
$$H_{m,T}^{\circ} = H_{m,298}^{\circ} + \int_{298}^T C_{p,m}^{\circ} dT$$

$$\Delta H_{T_1}^{\circ} \rightarrow \Delta H_{T_2}^{\circ} = ?$$

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

$$\sum_i \nu_i A_i \Rightarrow \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^{\circ} = \Delta C_{p,m}^{\circ} = C_{p,m,prod} - C_{p,m,reat}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_{T_2}^{\circ} &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m}^{\circ} dT = \\ &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m,prod}^{\circ} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m,reat}^{\circ} dT \end{aligned}$$



**KIRCHOFF**

# MISCELE DI GAS IDEALI (evoluzione equilibri chimici)

**RICHIAMO:**

$$\sum_i \nu_i A_i \quad \left[ \begin{array}{l} \nu_i \text{ prodotti: } \oplus \\ \nu_i \text{ reagenti: } \ominus \end{array} \right.$$

$\xi$  GRADO AVANZAMENTO REAZIONE  
(lo stesso per tutte le specie che partecipano alla reazione)

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

EQUILIBRIO  $\Rightarrow G = \min$

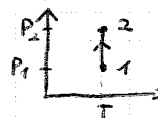
$$0 = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

quindi  $\Delta_r G = 0$  equilibrio  
 $< 0$  reagenti  $\rightarrow$  prodotti  
 $> 0$  prodotti  $\rightarrow$  reagenti

/ Gas puro ideale

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

valutare variazione di  $\mu$  tra due stati diversi

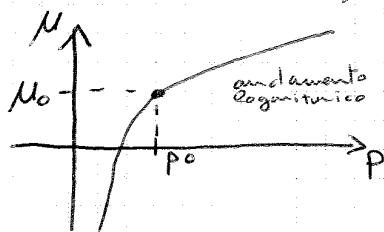


$$\int_1^2 d\mu = - \int_1^2 S_m dT + \int_1^2 V_m dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = \int_1^2 V_m dP$$

$$\Delta\mu = \int_1^2 \frac{RT}{P} dP = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Rightarrow \mu(T, P) = \underbrace{\mu(T, P^0)}_{\mu^0(T)} + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$



$$\mu = G_m = H_m - TS_m$$

per un gas perfetto: indipendente

unico termine dipendente da P

•  $C_i = \frac{w_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$

$P_i = C_i RT$

$K_p = \frac{P_c^c P_d^d}{P_A^a P_B^b}$

$K_c = \frac{C_c^c C_d^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{K_p}{(RT)^{\sum \nu_i}}$

$K_p = \frac{C_c^c (RT)^c C_d^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a C_B^b (RT)^b} = \frac{C_c^c C_d^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{c+d-a-b}$   
 $K_c (RT)^{\sum \nu_i}$

•  $X_i = \frac{P_i}{P} \quad P_i = X_i P$

$K_p = \frac{X_c^c P^c X_d^d P^d}{X_A^a P^a X_B^b P^b} = \frac{X_c^c X_d^d}{X_A^a X_B^b} P^{c+d-a-b}$   
 $K_x \cdot P^{\sum \nu_i}$

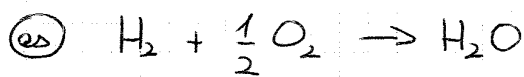


.....

$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right)$

se  $\Delta_r G_T^\circ \ll 0$  ( $\leftarrow -12$ )  $K_p \uparrow$  reazione complet. spostata a DX

$\Delta_r G_T^\circ \gg 0$  ( $\rightarrow +12$ )  $K_p \downarrow$  reazione spost. a SX NON PROCEDE

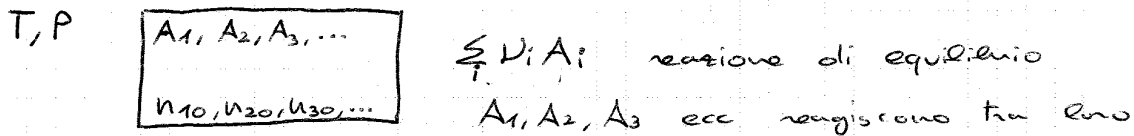


$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$

Bassa T:  $\Delta_r G_T^\circ \approx \Delta_r H_T^\circ$

alta T:  $\Delta_r G_T^\circ \approx -T \Delta_r S_T^\circ$

- Come si calcola la posizione di equilibrio di una miscela di gas?



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

• METODO 1

a) valutare  $\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ$

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

c) "  $H_{m,i}^\circ(T) = H_{m,i,298}^\circ + \int_{298}^T C_{p,m,i}^\circ(T) dT$   
 $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$

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

• METODO 2

a) valutare  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i,298}^\circ + \int_{298}^T C_{p,m,i}^\circ(T) dT$

b) "  $\Delta_r S(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$   
 $S_{m,i,T}^\circ = S_{m,i,298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_{p,m,i}^\circ}{T} dT$

c)  $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - \Delta_r S_T^\circ$

d)  $RT \ln K_p^\circ(T) = -\Delta_r G_T^\circ$

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

3) impostare equilibrio

$P_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} P = \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{\sum_j (n_{j0} + \nu_j \xi)} P$

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

fine 15/04 inizio 17/04

## TEOREMA DI EULERO

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

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

derivo rispetto ad  $a$  ( $\partial/\partial a$ )

$$\frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial(ax_1)} \cdot \frac{\partial(ax_1)}{\partial a} x_1 + \dots =$$

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

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^k \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial(ax_i)} x_i = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

•  $f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) = a \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  derivo rispetto ad  $x_i$  ( $\partial/\partial x_i$ )

$\circledast$   $a \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_k)}{\partial x_i} = a g_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$

$$\frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial x_i} = \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial(ax_i)} \cdot \frac{\partial(ax_i)}{\partial x_i} =$$

$$= \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial(ax_i)} \cdot a = g(x_1, x_2, \dots, x_k) \cdot a$$

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

$$g(ax_1, ax_2, \dots, ax_k) = a^0 g_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

• Differenze tra sistema segregato e sistema miscelato (tra le proprietà estensive)

$$y_i^* = u_i y_{w,i}^* \quad \text{sostanza pura}$$

SISTEMA SEGREGATO

$$y^* = \sum_{i=1}^K u_i y_i^*$$

EQUILIBRIO DOPO MISC.

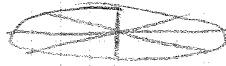
$$y = \sum_{i=1}^K u_i \bar{y}_i$$

$$\Rightarrow \Delta y_{mix} = y - y^* = \sum_{i=1}^K u_i (\bar{y}_i - y_i^*)$$

$$y_m^* = \frac{y^*}{u} = \sum_{i=1}^K x_i y_i^* \quad y_m = \frac{y}{u} = \sum_{i=1}^K x_i \bar{y}_i$$

$$\Delta y_{m,mix} = \sum_{i=1}^K x_i (\bar{y}_i - y_i^*)$$

Vedi esercizio



## SOLUZIONI di K componenti:

22/04/13

(vedi introduzione)

$$\bar{H}_i \quad \bar{U}_i \quad \bar{V}_i \quad \bar{S}_i \quad \bar{a}_i = \mu_i \leftrightarrow \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_{j \neq i}}$$

•  $G = H - TS$  (derivo: )

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

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

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

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

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P, n_i} = - \bar{S}_i$$

quindi

• da  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -S$

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

• da  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) = V$  o  $\left( \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial P} \right) = \bar{V}_i$

• (A-B)

$$\bar{V}_A (P, T, x_A) \Rightarrow \bar{V}_A (x_A) \quad \bar{V}_B = ?$$

$$\frac{n_A}{n_{TOT}} d\bar{V}_A (x_A) + \frac{n_B}{n_{TOT}} d\bar{V}_B (x_A) = 0 \Rightarrow x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0$$

$$\Rightarrow x_A d\bar{V}_A (x_A) + (1-x_A) d\bar{V}_B (x_A) = 0$$

$$\Rightarrow \int_{\bar{V}_B(x_A=0)}^{\bar{V}_B(x_A)} d\bar{V}_B = - \int_0^{x_A} \frac{x_A}{(1-x_A)} \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} \cdot dx_A$$

$\underbrace{\bar{V}_B(x_A=0)}_{V_{m,B}^*}$

$$\Rightarrow \bar{V}_B - V_{m,B}^* = - \int_0^{x_A} \frac{x_A}{1-x_A} \left( \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} \right) dx_A$$

• Soluzioni di gas ideali

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

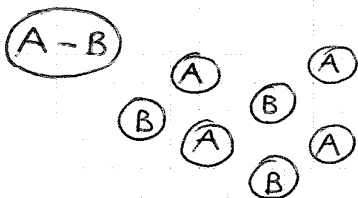
[ stato standard  
 $P^{\circ}, T$  miscela  
 gas: puro

inadatto a descrivere sistemi solidi

• SOLUZIONI IDEALI

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

[ stato standard  
 • componente i puro nella  
 stato di aggregazione della miscela  
 •  $P, T$  della miscela



IDEALE:  
sostituendo (A) con (B)

NON cambiano né struttura geometrica  
né interazioni energetiche

(A) e (B) molto simili;

A-A, A-B, B-B ( $\approx$  uguali)

• A livello macroscopico  $\rightarrow \Delta V_{mix} = 0$

•  $\Delta U_{mix} = 0$        $\Delta_{mix} H = 0$



$$\bullet \Delta_{mix} V = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{V}_i - V_{m,i}^*) = 0$$

perché  $\bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left( \frac{\partial a_{m,i}^*}{\partial P} \right)_{T, n_j}$

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left( \frac{\partial a_{m,i}^*}{\partial P} \right)_{T, n_j} + \left[ \frac{\partial}{\partial P} (RT \ln x_i) \right]_{T, n_j}$$

$\triangle = 0$

$$\Rightarrow \bar{V}_i = V_{m,i}^*$$

$$\bullet \Delta_{mix} U = 0$$

perché  $\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} U + P \Delta_{mix} V$

$$\bullet \Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H + T \Delta_{mix} S$$

$\triangle = 0$

$$\Delta_{mix} G_m = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\bullet \Delta_{mix} S_m = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

24/04/13

$$V = c + f - e = 2 + 2 - 2 = 2$$

2 componenti:  $\leftrightarrow$  equilibrio L-V

$$\begin{cases} P_{y_1} = x_1 P_{v_1}(T) \\ x_1 + x_2 = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} P_{y_2} = x_2 P_{v_2}(T) \\ y_1 + y_2 \end{cases}$$

somma prime due equazioni:

$$P(y_1 + y_2) = x_1 P_{v_1} + \overbrace{(1-x_1)}^{x_2} P_{v_2} \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_{v_2}}{P_{v_1} - P_{v_2}}$$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{P_{v_1}}{P} x_1 = \frac{P_{v_1}}{P} \frac{P - P_{v_2}}{P_{v_1} - P_{v_2}}$$

## MISCELE IDEALMENTE DILUITE

(A) solvente

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln x_A$$

↑  
standard state:  
• A puro  
• T, P miscela

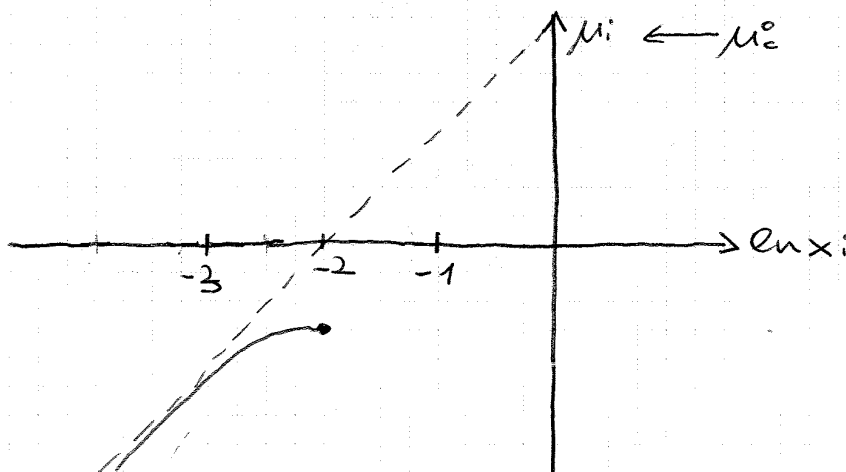
(B) soluto

interazione molecole di soluto con (A)

soluto:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$$

↑  
standard fittizio:  
• componente i puro  
nello stato di aggregazione  
della miscela, a T, P  
della stessa con:  
PROPRIETÀ ESTRAPOLATE DA  
CONDIZIONE DI DILUZIONE  
INFINITA.



# GAS REALI

ideali:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

standard:

- gas puro
- $P = 1 \text{ bar}$ ,  $T$  d'interesse

componenti puri:

reali:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{f}{P^{\circ}}$$

dove

$f$  = fugacità

$$\mu \xrightarrow{P \rightarrow 0} \mu^{ig}$$

$$f \xrightarrow{P \rightarrow 0} P$$

$$[f] = [P]$$

gas reale

$$\bullet V_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial P} \left[ \mu^{\circ}(T) + RT \ln f - RT \ln P^{\circ} \right] \right)$$

$$V_m = RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \frac{V_m}{RT} = \left( \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T$$

$$\int_{\ln f(P_1)}^{\ln f(P_2)} d \ln f = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V_m}{RT} dP \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

ig

$$\bullet V_m^{(ig)} = \left( \frac{\partial G_m^{(ig)}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu^{(ig)}}{\partial P} \right)_T =$$

$$= \left( \frac{\partial}{\partial P} \left[ \mu^{\circ}(T) + RT \ln P - RT \ln P^{\circ} \right] \right) =$$

$$= RT \left( \frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T$$

$$\int_{\ln P_1}^{\ln P_2} d \ln P = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V_m^{(ig)}}{RT} dP$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

# SOLUZIONI SEMPLICI

29/04/13

• soluzioni liquide (o solide)

$x_i$ : frazione molare  
 $a_i$ : attività

• soluzione ideale  
 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$   
 comp. puro a P, T della soluzione

• soluzione reale:

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$\gamma_i > 1$	DEVIAZ. POSITIVA DALL'IDEALITÀ
$\gamma_i < 1$	" NEGATIVA "
$\gamma_i = 1$	IDEALITÀ

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{N-1})$$

▲  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^0$   
 (T, P cost)

$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i$

$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$

$$G^E = G - G^{(i)}$$

$$\begin{aligned} \text{eccesso} &= \sum_{i=1}^N n_i \mu_i - \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^{(i)} = \sum_{i=1}^N n_i (\mu_i - \mu_i^{(i)}) = \\ &= \sum_{i=1}^N n_i (\cancel{\mu_i^0} + RT \ln (\gamma_i x_i) - \cancel{\mu_i^0} - RT \ln x_i) = \end{aligned}$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i$$

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$$

# EQUILIBRIO L-V

P, T

$P_1, P_2, \dots$	V
$y_1, y_2, \dots$	
$x_1, x_2, \dots$	L

$$\mu_{L,i} = \mu_{V,i}$$

$$\mu_{L,i}^\circ + RT \ln a_i = \mu_{V,i}^\circ + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}$$

$$\downarrow$$

$$\mu_{V,i}^\circ(T) \quad f_i(P, T, y_1, y_2, \dots)$$

Un solo componente

$y_i = 1, P_{V,i}(T)$
$x_i = 1$

$$\mu_{L,i} = \mu_{V,i}$$

$$\mu_{L,i}^\circ(P_{V,i}, T) = \mu_{V,i}^\circ + RT \ln \frac{p^*}{p^\circ}$$

$$\downarrow$$

$$\mu_{V,i}^\circ(T) \quad p^*(P_{V,i}, T)$$

differenza tra le due espressioni:

$$\underbrace{\mu_{L,i}^\circ(P, T) - \mu_{L,i}^\circ(P_{V,i}, T)}_{\int_{P_{V,i}}^P V_{L,m} dP} + RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i(P, T, y_1, y_2, \dots)}{p^*(P_{V,i}, T)}$$

$$\frac{1}{RT} \int_{P_{V,i}}^P V_{L,m} dP + \ln a_i = \ln \frac{f_i}{p^*}$$

$$\Rightarrow a_i \cdot e^{\frac{1}{RT} \int_{P_{V,i}}^P V_{L,m} dP} = \frac{f_i}{p^*}$$

$$\Rightarrow f_i(P, T, y_1, y_2, \dots) = \gamma_i(P, T, x_1, x_2, \dots) x_i \cdot p^*(P_{V,i}(T), T) \cdot \underbrace{e^{\frac{1}{RT} \int_{P_{V,i}}^P V_{L,m} dP}}_{\approx 1 \text{ a bassa pressione}}$$

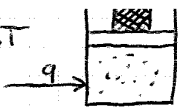
$i = 1, 2, \dots, N$

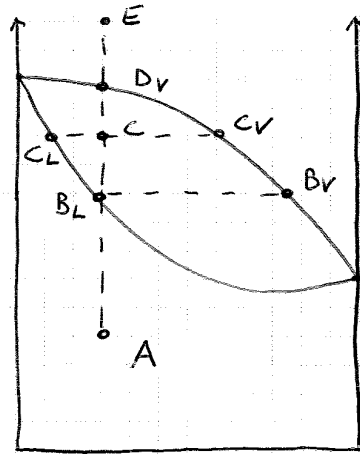
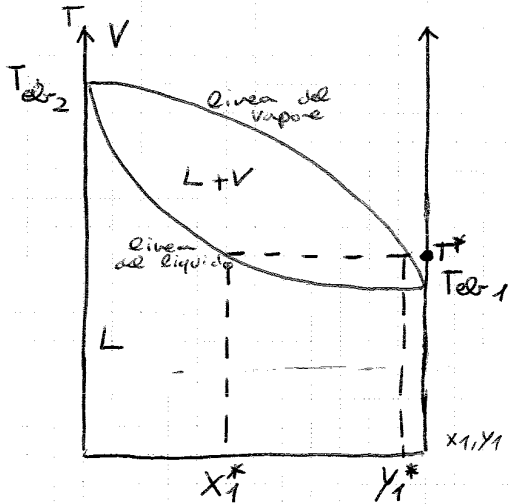
gas comportamento ideale

$$f_i^*(P_{V,i}, T) = P_{V,i}(T) \quad f_i(P, T, y_1, y_2, \dots) = P y_i$$

$$\Rightarrow P y_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots) x_i \cdot P_{V,i}(T)$$

fase " liquida NON ideale (bassa P)  
" vapore IDEALE

•  $P = \text{COST}$  



punto B di bolle (o di vapore)

punto D di rugiada

$$\begin{cases} P y_1 = P_{v1}(T) x_1 \\ P y_2 = P_{v2}(T) x_2 \end{cases}$$

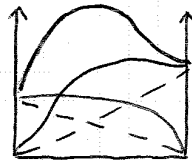
$$P = P_{v1}(T) x_1 + P_{v2}(T) (1 - x_1)$$

$$x_1(T) = \frac{P - P_{v2}(T)}{P_{v1}(T) - P_{v2}(T)}$$

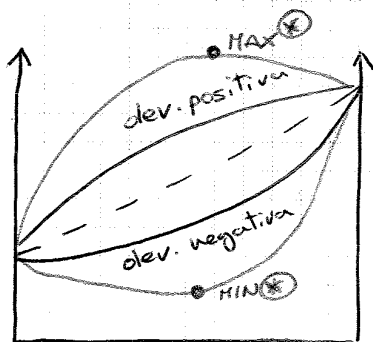
$$y_1(T) = \frac{P_{v1}(T) x_1}{P}$$

$$P_1 = P y_1 = \gamma_1 x_1 P_{v1}$$

$$P_2 = P y_2 = \gamma_2 x_2 P_{v2}$$

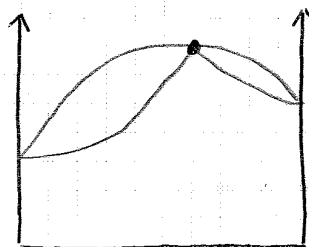


sommando  $P_i$   
 $P_1 + P_2$   
 $\Rightarrow$  ANDAMENTO NON LINEARE

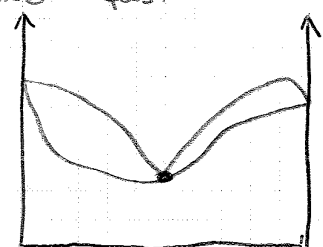


\* casi particolari: presenza di min o max

oss La curva del vapore incrocia il max (o il min) derivant. non possono esserci fasi



AZEOTROPO DI min



AZEOTROPO DI max

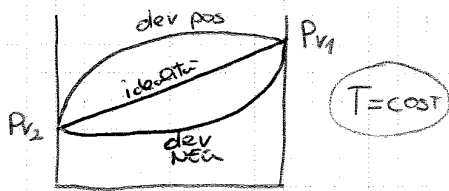
- Perché alcune sì e altre NO? sono miscibili?

/ MISCELE BINARIE de segno  $\Delta G$  MARGULES 1 parametro?

•  $G^E = A x_1 x_2$  miscela regolari simmetriche

•  $G = G^{id} + G^E$   
 $= G^{segn} + \Delta_{mix} G^{id} + G^E = G^{segn} + \Delta_{mix} G$

$$\left. \begin{aligned} RT \ln y_1 &= A x_2^2 \\ RT \ln y_2 &= A x_1^2 \end{aligned} \right\}$$

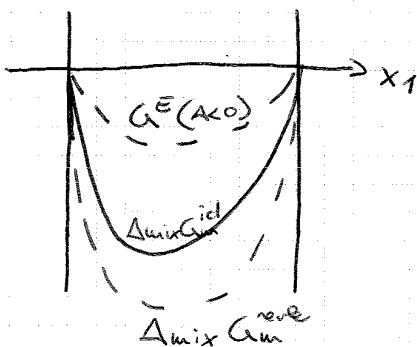


- se  $A < 0 \Rightarrow y_i < 1$  DEVIAZ. NEGATIVA \*
- se  $A > 0 \Rightarrow y_i > 1$  DEVIAZ. POSITIVA \*
- se  $A = 0 \Rightarrow y_i = 1$  IDEALITÀ

quindi  $Q_v$  misura la tendenza delle molecole a "scappare" dal liquido.

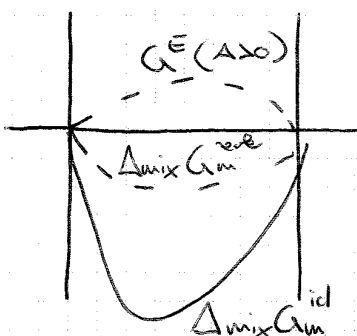
- \* le molecole non tendono a scappare perché le forze intermolecolari attrattive sono forti.
- \* le molecole tendono a scappare dal liquido alla fase ideale

/ ANALIZZO  $G$



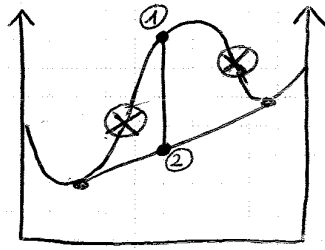
$$\Delta_{mix} G^{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Liquido STABILE  
 NON tende a passare alla fase vapore



Liquido INSTABILE  
 tende a diventare vapore

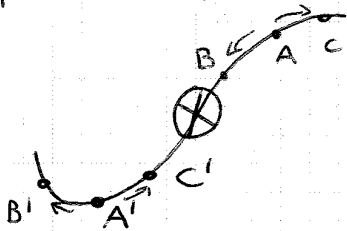
• se  $\frac{A}{RT} > 2$



**OSS** la retta non è più quella precedente MA quella che unisce i due punti a  $T_0 =$

- ① Am se il sistema fosse miscelato
- ② Am per sistema NON miscelato alla stessa composizione

⊗ punti di flesso → comportamento ≠ tra zona concava e zona convessa



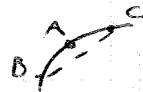
FLUTTUAZIONE TEMPORANEA: variazioni temporanee di composizione di parti della miscela

zona convessa



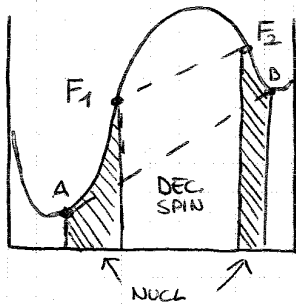
MENO stabile di A' (le fluttuazioni vengono smorzate)

zona concava



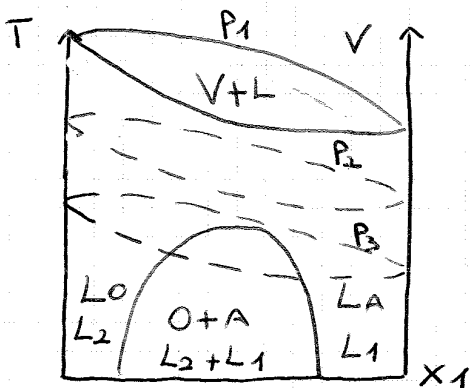
più stabile dello stato A

⇒ Da un punto di vista pratico



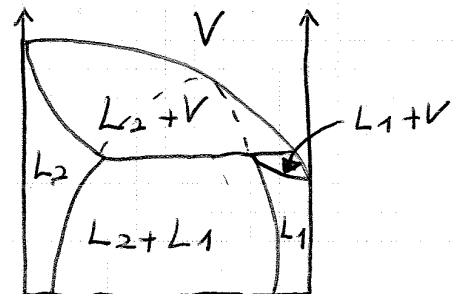
- DECOMPOSIZIONE SPINODALE: passaggio da sopra i punti di flesso a A-B (da zona instabile a zona più stabile ⇒ questa zona agisce fluttuazione)
- NUCLEAZIONE: passaggio dalla zona convessa a A-B (occorre vincere una barriera energetica ⇒ solo fluttuazioni forti la possono vincere)

• Azione della pressione



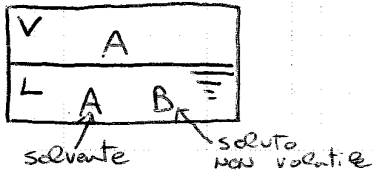
$P_1 > P_2 > P_3$

con  $P_3$  →





• **Abbassamento di tensione di vapore in presenza di soluto NON volatile**



equilibrio:

$$\mu_{A,L} = \mu_{A,V}$$

$$\mu_{L,A}^{\circ}(P,T) + RT \ln \gamma_A x_A = \mu_{VA}^{\circ}$$

A puro	$P_{VA}(T)$
A+B	$P_A = \gamma_A x_A P_{VA}$

$$\Delta P_A = P_{VA} (1 - \gamma_A x_A)$$

soluzione diluita  $\Rightarrow \Delta P_A = (1 - x_A) P_{VA}$

**oss** Tecnica principale per stimare  $\gamma$

da  $\gamma_A$  a  $\gamma_B$   $\gamma_A(x_A)$

• **Gibbs - Duhem**

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad T, P \text{ cost}$$

•  $\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln \gamma_A x_A$

$$d\mu_A = RT \ln \gamma_A x_A = RT \ln \gamma_A + RT \left( \frac{d \ln x_A}{dx_A} \right) dx_A =$$

$$= RT \ln \gamma_A + \frac{RT}{x_A} dx_A$$

•  $d\mu_B = RT \ln \gamma_B + \frac{RT}{x_B} dx_B$

$$n_A \left[ RT \ln \gamma_A + \frac{RT}{x_A} dx_A \right] + n_B \left[ RT \ln \gamma_B + \frac{RT}{x_B} dx_B \right] = 0$$

divido per  $n_{tot} = n_A + n_B$  e raccolgo:

$$RT [x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B] + RT \left[ dx_A + dx_B \right] = 0$$

$$x_A \ln \gamma_A + \frac{x_B}{1-x_A} \ln \gamma_B = 0$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$d(x_A + x_B) = 0$$

$$\Rightarrow \int_{\ln \gamma_B | x_A=1}^{\ln \gamma_B | x_A^*} d \ln \gamma_B = - \int_1^{x_A^*} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} dx_A$$

$$\ln \gamma_B(x_A^*) = - \int_1^{x_A^*} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} dx_A$$

$$\Rightarrow RT_p \ln y_A x_A = \frac{-\Delta_f H_A}{RT_p} \left(1 - \frac{T_p}{T_p^*}\right)$$

$$= \frac{-\Delta_f H_A}{R} \underbrace{\left(\frac{T_p^* - T_p}{T_p^* T_p}\right)}_{T_p^{*2}}$$

considero  $T_p^* \approx T_p$

$$\Rightarrow T_p^* - T_p = -(\ln y_A x_A) \left(\frac{R T_p^{*2}}{\Delta_{fus} H_A}\right)$$

es)  $\begin{cases} T_p^* = 100 \\ T_p = 95 \end{cases}$

$$\frac{T_p^* - T_p}{T_p^* T_p} = \frac{1}{9500} \approx \frac{T_p^* - T_p}{T_p^{*2}} = \frac{1}{10000}$$

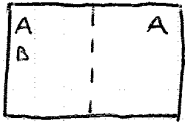
sapendo che:

$$\begin{cases} y_A x_A \approx x_A = 1 - x_B \\ \ln(y_A x_A) \approx \ln(1 - x_B) \approx -x_B \\ -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{M_A}{M_A} = M_A \frac{n_B}{n_A M_A} = \underbrace{M_A}_{\text{massa mole A}} \cdot \underbrace{m_B}_{\text{mole fra B}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow T_p^* - T_p = \underbrace{\frac{R T_p^{*2}}{(\Delta_{fus} H_A)}}_{K_p} M_A m_B$$

$$T_b - T_b^* = \underbrace{\frac{R T_b^{*2}}{(\Delta_{ev} H_A)}}_{K_b} M_A m_B$$

es)



$A = H_2O$   
 $x_A = 0,98$   
 $x_B = 0,02$

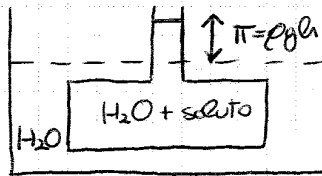
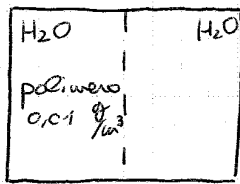
$\pi = ?$

$\pi = - \frac{RT}{V_{A,m}} \ln x_A$

(ideale  $\Rightarrow \gamma_A = 1$ )

calcolo  $V_{m,H_2O} = V_{H_2O} \quad M_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho}$   
 ↓  
 V minuscolo quindi massico

es)



$M = 60000 \text{ g/mol}$

$\pi = ?$

$\pi = 4,2 \text{ cm } H_2O$

$\pi$  MOLTO SENSIBILE alle variazioni di concentrazione

invece in questo caso:

SALTO CRIOSCOPICO

$\Delta T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}$

MOLTO LIMITATO perché poco sensibile a variazioni piccole di concentrazione.

$RT \ln (\gamma_A x_A) = \pi V_{m,A}$

$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln (\gamma_A x_A)$

$\mu_A = \mu_A^* + \phi RT \ln x_A$

dove  $\phi$  COEFF. OSMOTICO

$\Rightarrow \ln \gamma_A = \ln x_A (1 - \phi)$

$$\begin{aligned}
 \rightarrow \bullet \Delta H_{SL,1} &= H_{m,1}^L(T) - H_{m,1}^S(T) = \\
 &= H_{m,1}^L(T) - H_{m,1}^L(T_{P1}) = \quad (3) \\
 &= H_{m,1}^L(T_{P1}) - H_{m,1}^S(T_{P1}) = \quad (2) \\
 &= H_{m,1}^S(T_{P1}) - H_{m,1}^S(T) \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow &= C_{P,m}^L (T - T_{P1}) + \\
 &+ \Delta_{fus} H_1 + \\
 &+ C_{P,m}^S (T_{P1} - T) =
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{SL,1} = \Delta_{fus} H_1 + \Delta C_{P,m,1} (T - T_{P1})$$

$\downarrow$   
 $C_{P,m,1}^L - C_{P,m,1}^S$

inoltre:

$$\bullet \Delta S_{m,1}(T) = \Delta_{fus} S_1(T_{P1}) + \Delta C_{P,m,1} \ln \frac{T}{T_{P1}}$$

$\downarrow$   
 $\frac{\Delta_{fus} H_1(T_{P1})}{T_{P1}}$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow -RT \ln(\gamma_1 x_1) &= \Delta H_{SL,1}(T) - T \Delta S_{SL,1}(T) \\
 &= \Delta_{fus} H_1 + \Delta C_{P,m,1} (T - T_{P1}) - \\
 &- T \left( \frac{\Delta_{fus} H_1(T_{P1})}{T_{P1}} + \Delta C_{P,m,1} \ln \frac{T}{T_{P1}} \right) =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow +RT \ln(\gamma_1 x_1) &= \frac{\Delta_{fus} H_1(T_{P1})}{R} \left( \frac{T}{T_{P1}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{T} + \\
 &+ \frac{\Delta C_{P,m,1}}{R} \left( T_{P1} - T + T \ln \frac{T}{T_{P1}} \right) \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \ln(\gamma_1 x_1) &= \frac{\Delta_{fus} H_1}{R} \left( \frac{1}{T_{P1}} - \frac{1}{T} \right) - \\
 &\downarrow \\
 &\gamma_1(x_1) \quad - \frac{\Delta C_{P,m,1}}{R} \left( 1 - \frac{T_{P1}}{T} - \ln \frac{T}{T_{P1}} \right)
 \end{aligned}$$

• Altre considerazioni sullo stato standard:

solvente  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A X_A$

soluti:  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$  comport. ideale per diluiz.  $\rightarrow \infty$   
 $\gamma_i = 1$  per  $X_A \rightarrow 1$

$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln \left( \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m_0} \right)$   $m_0 = \frac{1 \text{ mol}}{\text{Kg}}$  molalità di riferimento

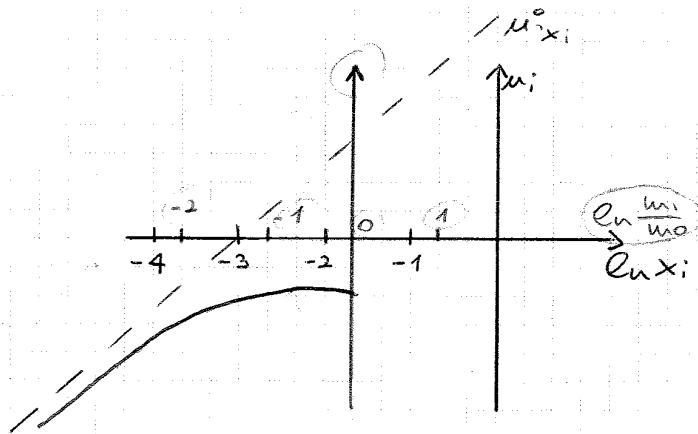
$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \left( \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_0} \right)$   $c_0 = \frac{1 \text{ mol}}{\text{cm}^3}$  concentraz. di riferimento

$\mu_i = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{x,i} X_i)$

$m_i = \frac{w_i}{M_A M_A} = \frac{X_i}{X_A M_A} \Rightarrow X_i = m_i X_A M_A$

$\Rightarrow \mu_i = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln \left( \gamma_{x,i} \frac{m_i X_A M_A}{m_0} \right)$

confronto  $\mu_i = \underbrace{\mu_{x,i}^\circ + RT \ln (M_A \cdot m_0)}_{\mu_{m,i}^\circ} + RT \ln \left( \gamma_{x,i} X_A \frac{m_i}{m_0} \right)$   
 $\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln \left( \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m_0} \right)$



solvente	A	$\mu_A$
catione	$M^{2+}$	$\mu_+$
anione	$X^{2-}$	$\mu_-$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln (\gamma_A x_A) \quad \begin{cases} x_A \rightarrow 1 \\ \gamma_A \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_{TOT}} = \frac{n_A}{n_A + \underbrace{(n_+ + n_-)}_{N.B.}}$$

$\mu_+$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \\ &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_+, n_-} dn_A + \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_A, n_-} dn_+ + \\ &\quad + \left( \frac{\partial G}{\partial n_-} \right)_{T, P, n_A, n_+} dn_- \end{aligned}$$

$$\mu_+ = \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_A, n_-}$$

NON è possibile volerlo sperimentalmente quindi:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \overset{\substack{\mu \text{ dell'interno} \\ \text{della cella} \\ \text{dissociata}}}{\mu_i} dn_i$$

$$\uparrow$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_A}$$

$$\begin{aligned} \mu_i dn_i &= \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \\ &= (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_i \end{aligned}$$

perché

$$dn_+ = \nu_+ dn_i$$

$$dn_- = \nu_- dn_i$$

	$\text{HCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CuSO}_4$
$\gamma_{\pm}$	0,797	0,517	0,154
	↓ errore del 20%		

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

$$a = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m_0}$$

in realtà non si misura

quindi, usare la concentrazione per calcolare il pH ci porta a compiere un errore del 20%.

ora il pH è definito a partire da una scala di soluzioni a pH noto.

(perché nuove misure più precise di  $\gamma_{\pm}$  disegnano cambiare la scala)

TEORIA DI DEBYE - HUCKEL  
Vale per solz molto diluite (NON  $\infty$ )

(funziona per  $I_m < 0,01 \text{ mol/kg}$ )

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -\left(z_+ |z_-| \right) A \sqrt{I_m}$$

per  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 $A = 0,51$

FORZA IONICA  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$$

es

$\text{NaCl}$ 0,01 mol/kg
$\text{CuSO}_4$ 0,02 mol/kg

$$I_m = \frac{1}{2} \left\{ z_{\text{Na}}^2 m_{\text{Na}} + z_{\text{Cl}}^2 m_{\text{Cl}} + z_{\text{Cu}^{2+}}^2 m_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ 1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01 + 2^2 \cdot 0,02 + 2^2 \cdot 0,02 \right\}$$

$$= 0,09 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$\Rightarrow \gamma_{\pm \text{NaCl}} = 10^{\left\{ -A \sqrt{0,09} \right\}}$$

$$\gamma_{\pm \text{CuSO}_4} = 10^{\left\{ -4A \sqrt{0,09} \right\}}$$

$$\text{DAVIES: } \log_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \cdot \left\{ \frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right\}$$

Altra teoria: PITZER

• Soluzioni (convenzione simmetrica)

$a_i$  standard  
 $\gamma_i x_i$  sost. pura  
 ( $\gamma_i \rightarrow 1$  per  $x_i \rightarrow 1$ ) T, P miscela

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad x_i \rightarrow 1$$

• Sistemi SOLVENTE-SOLUTO

slv A  $\longrightarrow$  come convenzione simmetrica

slt i  $a_i$  standard  
 NON ELETTROLITI

1) base razionale

$$\gamma_{x,i} x_i$$

T, P miscela  
 $x_i = 1$   
 comport. ideale

2) base molale

$$\gamma_{m,i} \frac{m_i}{m_0}$$

T, P miscela  
 $m_i = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$   
 comport. ideale

3) base molare

$$\gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_0}$$

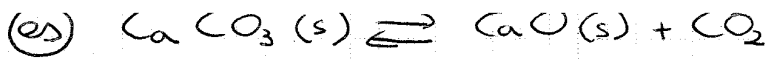
$$c_i = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$1) \mu_i = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln \gamma_{x,i} x_i$$

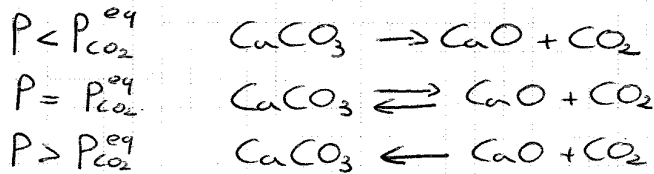
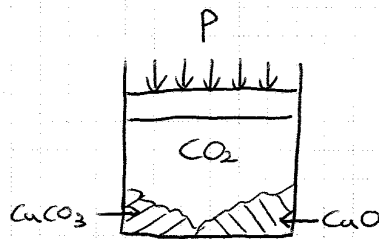
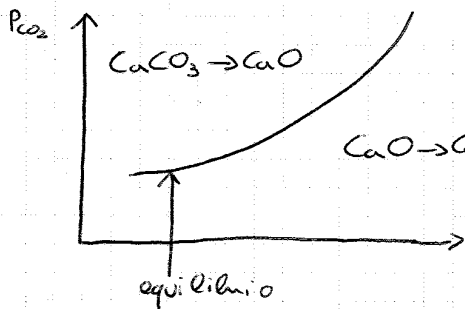
$$2) \mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m_0}$$

$$3) \mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_0}$$





$$K^\circ = \frac{a_{\text{CaO}} = 1 \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3} = 1} = a_{\text{CO}_2} \approx \frac{P_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$



$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = \begin{cases} < 0 & \longrightarrow \\ = 0 & \text{equilibrio} \\ > 0 & \longleftarrow \end{cases}$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ}_{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \underbrace{\prod_i a_i^{\nu_i}}_{K^\circ}$$

$\mu_i^\circ + RT \ln a_i$

$$\Rightarrow P_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} \quad \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{p^\circ} < 0 \quad \longrightarrow$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} \quad \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}{p^\circ} = 0 \quad \text{EQUILIBRIC}$$

$$P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} \quad \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{p^\circ} > 0 \quad \longleftarrow$$

•  $T \rightarrow T + \Delta T$

$$\frac{U(T + \Delta T) - U(T)}{\Delta T} = \frac{q(\Delta T)}{\Delta T} - \frac{Q(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{U_e(\Delta T)}{\Delta T} - \frac{U_o(\Delta T)}{\Delta T}$$

$\Delta T \rightarrow 0$

$$\frac{dU}{dT} = \overset{\text{potenza termica fornita}}{\dot{q}} - \overset{\text{potenza meccanica elettrica}}{\dot{Q}} + \overset{\text{portata di en. entrante}}{\dot{U}_e} - \overset{\text{portata di en. uscente}}{\dot{U}_o}$$

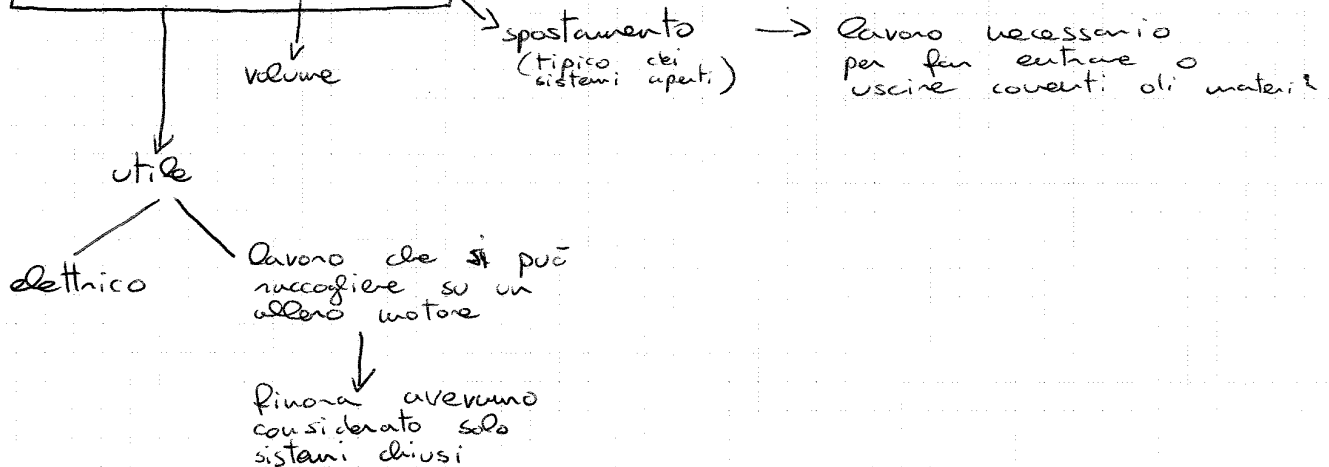
$$\dot{U}_e = \dot{m}_e \hat{U}_e$$

$$\frac{\text{energia entrante}}{\text{tempo}} = \frac{\text{massa entrante}}{\text{tempo}} \cdot \frac{\text{energia interna}}{\text{massa}}$$

$$\Rightarrow \frac{dU}{dT} = \dot{q} - \dot{Q} + \boxed{\dot{m}_e \hat{U}_e - \dot{m}_o \hat{U}_o}$$

oppure +  $\dot{m}_e U_{m,e} - \dot{m}_o U_{m,o}$

•  $Q = Q_u + Q_v + Q_s$



$$dQ_v = P dV$$

$$\dot{Q}_v = \frac{dQ_v}{dT} = P \frac{dV}{dT}$$