centro appunti
www.centroappunti.it
Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino

Appunti universitari
Tesi di laurea
Cartoleria e cancelleria
Stampa file e fotocopie
Print on demand
Rilegature

NUMERO: 1067 DATA: 09/09/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Zago

MATERIA: Termodinamica Applic. e Trasmiss. del Calore + Eserc.

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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 3 di 346

TERMODINAMICA

5/03/2014

- studio degli effetti dell'energia sul comportamento di un sistema

1- CONVERSIONE tra CALORE e LAVORO

CALORE ⇌ LAVORO

studio dei cicli termici
- ▷ DIRETTI (produzione di potenza meccanica o elettrica)
- ▷ AUMENTARE o DIMINUIRE il calore (scaldare o raffreddare)

2- CONVERSIONE tra ENERGIA CHIMICA e CALORE

—▷ COMBUSTIONE tra reagenti chimici

—▷ CALORE di REAZIONE

ENERGIA CHIMICA ⇋ CALORE

3- CONVERSIONE tra ENERGIA CHIMICA e LAVORO ELETTRICO

ENERGIA CHIMICA ⇋ LAVORO ELETTRICO

pile oppure elettrolizzatori

4- PREDIZIONE EQUILIBRI CHIMICI
stimare COMPOSIZIONE del sistema a seguito di reazioni chimiche

5- PREDIZIONE EQUILIBRI FISICI
cioè equilibri di ripartizione tra le varie fasi

6- STIMA delle PROPRIETÀ TERMODINAMICHE
esempio H entalpia: non esiste un misuratore ma deve essere dedotto da altri dati misurabili e fare stima

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 3 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 5 di 346

GRANDEZZE ⟨ ESTENSIVE / INTENSIVE

INTENSIVE → non dipendono dalla massa del sistema ma solo dalle proprietà puntuali

ESTENSIVE → dipendono dalla massa, sono grandezze additive: se divido il sistema in parti la grandezza è pari alla somma delle singole parti

- spesso è utile trasformare grandezze ESTENSIVE in INTENSIVE:

es volume molare $\tilde{V} = V/moli = V_m$

→ divido per moli

volume massico $\hat{V} = V/massa = v$

→ divido per massa

STATO di EQUILIBRIO

- stato in cui il sistema si trova in condizioni di UNIFORMITÀ INTERNA cioè il valore delle variabili intensive non cambia da punto a punto con assenza di moti interni, di flussi di energia o di flussi di materia

$$A + B \rightleftharpoons 2C$$

lo stato di equilibrio si ha quando la reazione è all'equilibrio

- condizione verso cui tende spontaneamente ∀ sistema ISOLATO (es termico) dopo un certo tempo
- anche un sistema chiuso può arrivare allo stato di equilibrio

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 5 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 7 di 346

- SISTEMA MONOFASE → $P, T, \underbrace{n_1, n_2 \dots n_n}_{\text{n° moli dei componenti}}$

è un sistema totalmente definito

es bicchiere H_2O

$\begin{cases} P = 1 \text{ bar} \\ T = 20\,^\circ C \\ n = 1 \text{ mole di } H_2O \ (18 \text{ gr}) \end{cases}$

$V = 18\ cm^3$
$\mu = 10^{-3}$ Pors
$\rho = 998\ kg/m^3$

} sono per forza così perché derivano dalle 3 precedenti che definiscono totalmente il sistema

- SISTEMA MULTIFASE → φ fasi diverse

$P, T, n^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots, n_n^{(1)}, \dots n_1^{(\varphi)}, \dots n_2^{(\varphi)}, \dots, n_n^{(\varphi)}$

- VARIABILI di STATO: P, T, n variabili che definiscono il sistema. Ci sono poi tantissime altre variabili che si definiscono dopo che è stato fissato lo stato
- FUNZIONI di STATO: $V, \mu, \rho, U, H \dots$
ci sono equazioni matematiche che legano funzioni di stato alle variabili di stato

$V = f(P, T, n)$
$H = f(P, T, n)$

- TRASFORMAZIONE / PROCESSO: passaggio del sistema da 1 stato termodinamico ad un altro

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 7 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 9 di 346

perché a stesso V corrispondono T ≠ → NON C'È CORRISPONDENZA UNIVOCA

invece con scelta di P, T, n c'è sempre CORRISP. UNIVOCA

caratterizzo completamente sia variabili intensive che estensive

REGOLA delle FASI (Gibbs)

$$V = N + f - \varphi$$ → # delle fasi

- # variabili intensive indipendenti
- # fattori fisici attivi
- # componenti chimici

- sistema MONOCOMPONENTE e MONOFASICO ($N=1$, $\varphi=1$)

$V = 1 + 2 - 1 = 2$ (tra le variabili intensive indip. solo 2 sono libere) P, T

$\tilde{V}_P = V(P,T)$

$\tilde{H}_P = \tilde{H}(P,T)$

$\hat{V} = \hat{V}(H,S)$ → devo verificare se vanno bene

- $N = 2$, $\varphi = 1$

$V = 2 + 2 + 1 = 3$ P, T, x_1 x_1: frazione molare di un componente

EQUILIBRIO MECCANICO

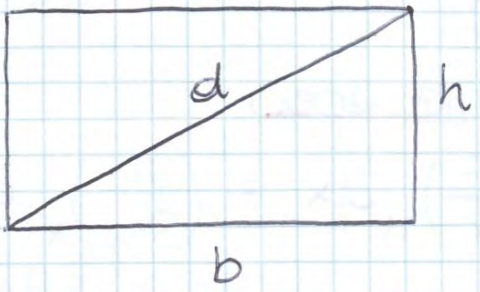
- se la P nel sistema è uguale in ∀ punto ho un equilibrio meccanico

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 9 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 11 di 346

CAPACITÀ TERMICA (a P costante)

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



1) $A = b \cdot h$
2) $A = b \cdot \sqrt{d^2 - b^2}$

$\frac{\partial A}{\partial b} = ?$ c'è ambiguità

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

} due funz. ≠ ma per semplicità

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

$$\frac{\partial f(b,h)}{\partial b} = \frac{\partial A(b,h)}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_h$$

variabile 1 ↗ variabile 2

$$\frac{\partial g(b,d)}{\partial b} = \frac{\partial A(b,d)}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_d$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_h = h$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_d = \sqrt{d^2 - b^2} - b\,\frac{2b}{2\sqrt{d^2 - b^2}} = \sqrt{d^2 - b^2} - \frac{b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}} =$$

$$= \frac{d^2 - b^2 - b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}} = \frac{d^2 - 2b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}}$$

- le derivate sono ≠ ma voglio cercare di metterle in relazione senza conoscere la variabile funzionale

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 11 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 13 di 346

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{dx}{dx}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dy}{dx}\right)_z$$

z è cost e divido per dx

analogamente

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

se $F = z$ $\rightarrow z(x, y)$ / $\rightarrow z(x, z)$ (metto cioé z al posto di F)

1) $$\underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_x}_{=1} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \Big/ \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

2) $$\underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z}_{=0} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \rightarrow$$

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

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

5/03/2014

- STATO di EQUILIBRIO → no trasferimento energia, calore materia
- (P, T, n) → VARIABILI di STATO INDIPENDENTI (conosco queste → conosco lo stato)
- V, H, S... → FUNZIONI di STATO DIPENDENTI

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 13 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 15 di 346

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{V}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}}$$

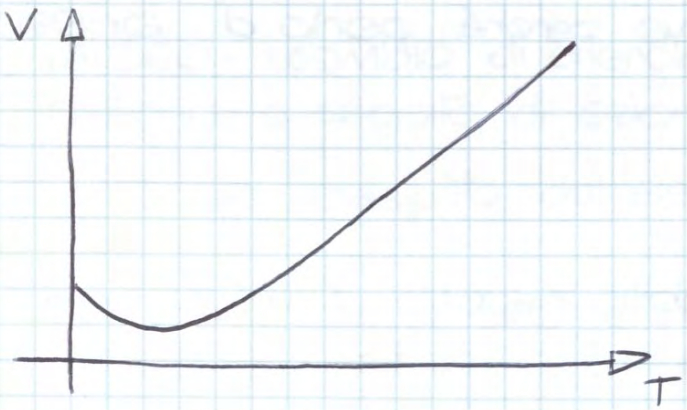
→ sapendo che

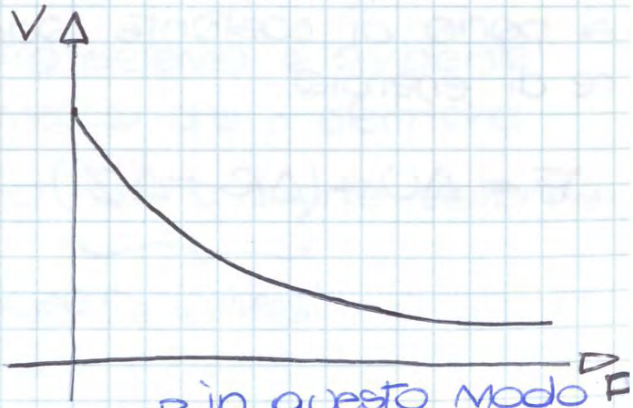
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

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

$$\| \qquad \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P$$





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

con $\alpha = f(P, T)$

COEFF. ESPANSIONE TERMICA

$$k = -\frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T$$

→ in questo modo viene >0 dato che la derivata ha segno <0

con $k = k(T, P)$

COMPRIMIBILITÀ ISOTERMA

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 15 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 17 di 346

b) $h_i = 0$ $\quad h_f = 100\ m$

$$\Delta E = \Delta \emptyset = mg(h_f - h_i) \approx 1 \cdot 10 \cdot 100 = 1 \cdot 10^3\ J$$

kg m/s^2 m

c) $T_i = 20°C \rightarrow T_f = 30°C$

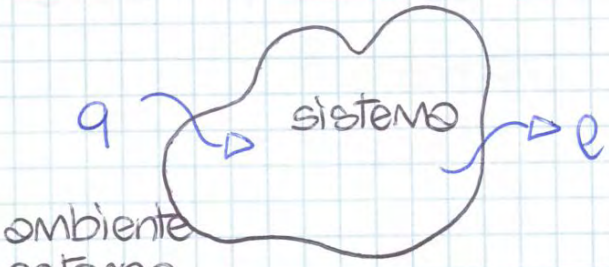
$$\Delta E = \Delta U = m \hat{C}_v \underbrace{(T_f - T_i)}_{\Delta T} = 1\,(4{,}2 \cdot 10^3) \cdot 10 =$$

kg J/kg °C

$$= 42 \cdot 10^3\ J$$

- una variazione di energia molto piccola mi dà una variazione di energia molto grande per questo non consideriamo il contributo di Δk e $\Delta \emptyset$

APPLICO I PRINCIPIO a sistema chiuso



sistema chiuso (maggiormente utilizzato)

Δk, $\Delta \emptyset$ trascurabili

1) LAVORO - scambio di energia tra sistema e ambiente esterno a seguito di azioni meccaniche o elettriche

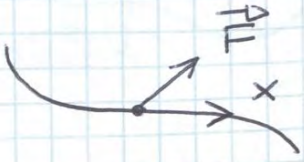
$l > 0$ se eseguito dal sistema sull'ambiente esterno

(in fisica il lavoro è positivo se entra così come il calore è positivo se esce; qui $-l = w$)

2) CALORE - scambio di energia a seguito di differenze di temperatura tra sistema e ambiente esterno

$q > 0$ se entrante nel sistema (convenzione)

$$dl = \vec{F}\, d\vec{x} \Rightarrow l = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}$$



© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 17 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 19 di 346

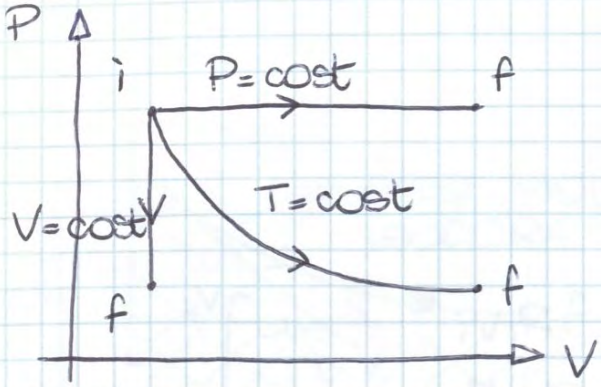
LAVORO

7/03/2014

$dl = PdV$

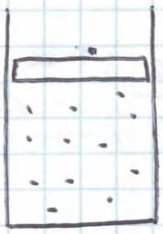
vedi pag 42

sistema chiuso / gas ideale



$P = cost$

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



se la trasformazione è a $P = cost$ il processo è reversibile avviene cioè lentamente con il succedersi di stato di equilibrio

$PV = cost$ → nRT ; $P_i V_i$

$$l_V = 0$$

$$l_T = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i}{V}\,dV = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$PV^k = cost$ TRASFORMAZIONE POLITROPICA

con $k = 0$ ⇒ $P = cost$ TRASFORMAZIONE ISOBARA

con $k = 1$ ⇒ $PV = cost$ T. ISOTERMA

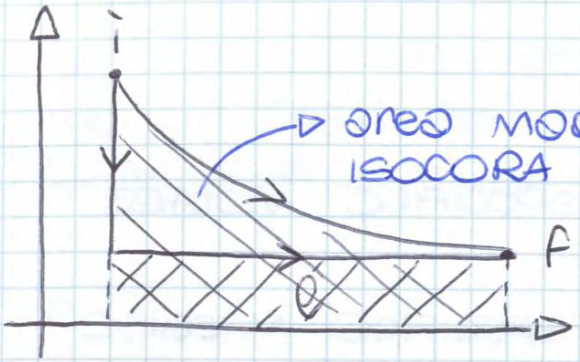
con $k \to \infty$ ⇒ $V = cost$ T. ISOCORA

$PV^k = P_i V_i^k \Rightarrow P = P_i V_i^k / V^k$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 19 di 346

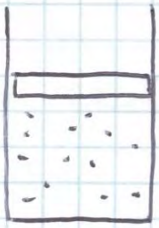
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 21 di 346

→ associare una t. irreversibile con una reversibile dà un margine d'errore molto piccolo, quindi è possibile approssimare t. irrev. a t. rev



→ area maggiore con trasformazione ISOCORA

lavoro ottenuto rappresentato dall'area sottesa dalla curva



→ LAVORO dipende non solo dalla posizione iniziale e finale ma dalla trasformazione che viene applicata

CALORE

- CALORE = grandezza data dall'aumento di T che è in grado di generare un corpo, misurato con il calorimetro

$$dq_{tr} = C_{tr}\, dT$$

sistema chiuso, P = cost → solo lavoro di volume; monofase, componente costante

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 21 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 23 di 346

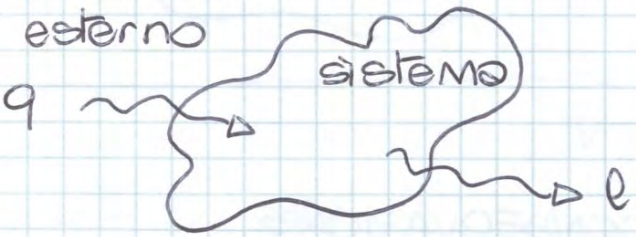
$$C_V = \frac{dq_V}{dT}$$

- una trasf. è estremamente lenta quando la differenza di T tra l'interno e l'esterno del sistema è infinitesimo → TRASF. REVERSIBILI

$$\begin{cases} C_p > 0 \\ C_V > 0 \end{cases}$$

- ∄ sist. con $C_p, C_V < 0$

sistema chiuso (scambio energia ma non materia con l'esterno)



∀ volta che abbiamo un sistema esso possiede un'energia che è funz. del suo stato e si conserva (I principio Term.)

$$\underbrace{E_f - E_i}_{\sim} = q - \ell$$

ΔE che esce dal sistema: – funz. stato f. e stato i.
– si conserva

$$\Delta E = \Delta U + \Delta \Phi + \Delta k \approx \Delta U$$

$$\boxed{U_f - U_i = q - \ell = \Delta E = \Delta U}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 23 di 346

1-2) $q_{1\to2} - \cancel{\ell_{1\to2}}^{=0} = U_2 - U_1 = 10\ kJ$

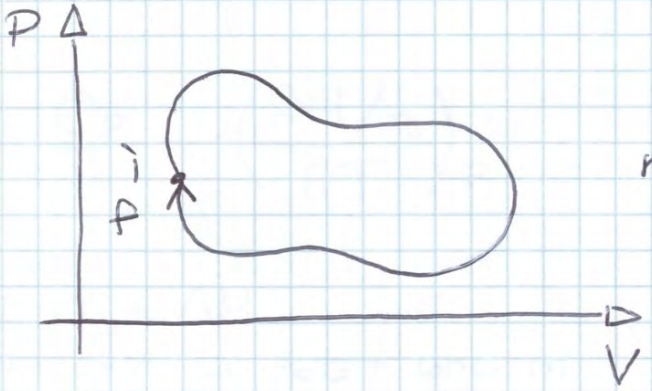
2-3) $q_{2\to3} - \cancel{\ell_{2\to3}}^{=0} = U_3 - U_2$

stato 3 = stato 1 $\Rightarrow$ $q_{2\to3} = U_3 - U_2 = U_1 - U_2$

$q_{2\to3} = U_1 - U_2 = -q_{1\to2}$

$\to$ tutto l'energia assorbita viene ridata

sistema chiuso



$U_f - U_i = 0$

$q - \ell = \Delta U$ con $\Delta U = 0$

$\Rightarrow q = \ell$ calore fornito = lavoro ceduto

ENTALPIA vedi pag 52

U en. interna

H entalpia

$H = U + PV$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 27 di 346

- sistema chiuso
- lavoro di V
- monofase
- monocomponente

a) trasformaz. a P cost $\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$

$$\begin{cases} dq_P = dH \\ dq_P = C_P\, dT \end{cases} \Rightarrow \boxed{(dH)_P = C_P\, dT}$$

$$C_P = \frac{dH_P}{dT}$$

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

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

$$q_P = \Delta H$$

b) trasformaz. a V cost $\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

$$\begin{cases} dq_V = dU \\ dq_V = C_V\, dT \end{cases} \Rightarrow \boxed{(dU)_V = C_V\, dT}$$

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

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 27 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 29 di 346

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V =$$

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

$$\Rightarrow C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$$

vedi pag 55

$V = V(P,T)$

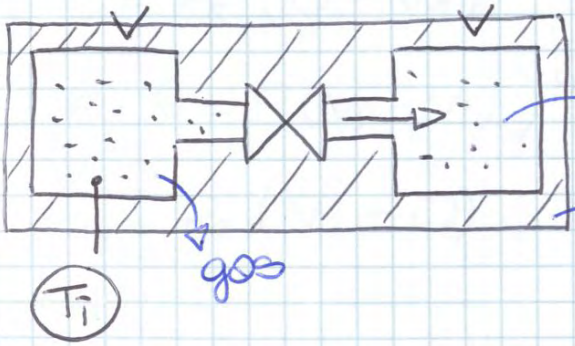
$U = U(V,T)$

per ottenere info su sistema servono 2 eq.ni di stato:

- VOLUMETRICA
- ALTRA

ESPERIMENTO di JOULE

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



sistema isolato adiabatico

$q = 0$ no scambio calore

$\ell = 0$

inizio: $n, T_i, V_i = V$

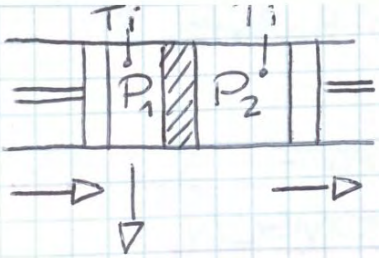
fine: apro valvola

$n, T_f, V_f = 2V$

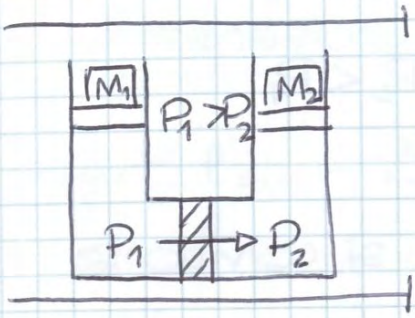
$$\frac{T_f - T_i}{V_f - V_i}$$

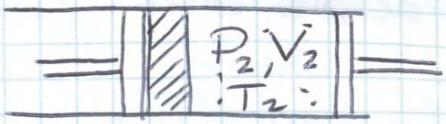
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 29 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 31 di 346



P_1 = cost
vario V e T





P rimane cost in V comportimento mentre passo il gas

applico I principio:

$$q - \ell = \Delta U$$

$q = 0$

2 lavori → ho 2 pistoni

$\ell_1 = P_1 (0 - V_1)$ lavoro 1° pistone

(da: $\ell = P(V_f - V_i)$)

$\ell_2 = P_2 (V_2 - 0)$ lavoro 2° pistone

$$\Rightarrow \ell = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = -P_1V_1 + P_2V_2$$

$$= P_2V_2 - P_1V_1$$

$$-P_2V_2 + P_1V_1 = U_2 - U_1$$

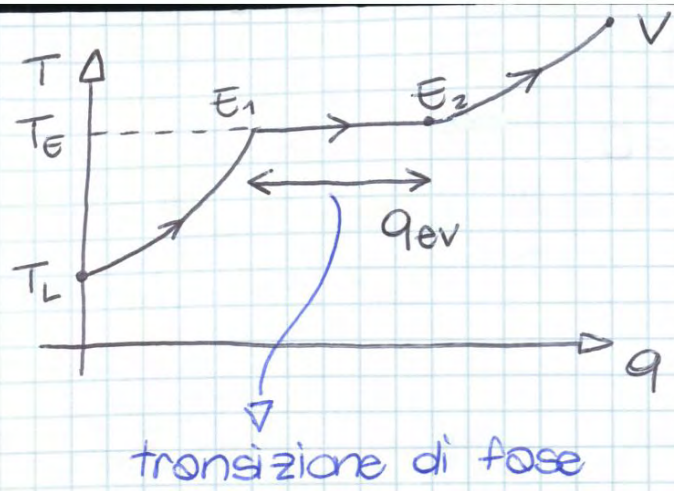
$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$

$$H_1 = H_2$$

laminazione → (throttling) trasformaz. per cui flusso passo per setto

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 31 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 33 di 346



- fornisco calore
- T=cost finché tutto il liquido non è diventato vapore
- T aumenta

$q_{ev} - \ell_{ev} = \Delta U$ $\quad U_{V,E} - U_{L,E} + PV_{V,E} - PV_{L,E} = q_e$

$P(V_2 - V_1) = P(V_{V,E} - V_{L,E})$

↳ P=cost ↓ vapore ↓ liquido

$q_{ev} = (U_{V,E} + PV_{V,E}) - (U_{L,E} + PV_{L,E}) = H_{V,E} - H_{L,E}$

gas perfetto: $\begin{cases} PV = nRT \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \end{cases}$ $\quad U = U(T,V)$ $\quad U = U(T)$

vedi pag. 58

↳ $U = U(T)$

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

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU(T)}{dT}$ ↖ $C_V(T)$

$C_P = \frac{dH(T)}{dT}$ ↖ $C_P(T)$

$C_P - C_V = \dots$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 33 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 35 di 346

$$-R\frac{dV}{V} = \tilde{C}_V \frac{dT}{T}$$ divido per $\tilde{C}_V$

$$-\left(\frac{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V}{\tilde{C}_V}\right)\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V}{\tilde{C}_V} = \gamma - 1$$

$$-(\gamma-1)\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = \int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T}$$

$$-(\gamma-1)\ln\frac{V_f}{V_i} = \ln\frac{T_f}{T_i}$$

$$\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-(\gamma-1)} = \ln\frac{T_f}{T_i}$$

$$\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-(\gamma-1)} = \frac{T_f}{T_i} \Rightarrow \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{(\gamma-1)} = \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Rightarrow T_f V_f^{(\gamma-1)} = T_i V_i^{\gamma-1}$$

$$\frac{P_f V_f^{\gamma}}{nR} = \frac{P_i V_i^{\gamma}}{nR}$$ $T = \frac{PV}{nR}$

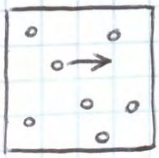
$PV^{\gamma} = \text{cost}$

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

~ TRASF. POLITROPICA

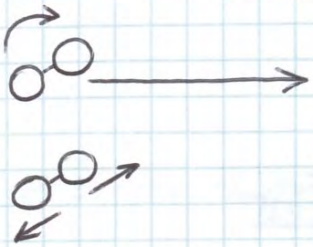
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 35 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 37 di 346



∀ componente del sistema possiede un'en. cinetica:
- TRASLAZIONE
- ROTAZIONE (solo molecole formate da più atomi)
- VIBRAZIONE

vedi pag 67



$\tilde{U}_{tr} \approx \frac{3}{2} RT$

$\tilde{U}_{rot}$
- $\rightarrow \emptyset$ per molecole monoatomiche per T basso
- $\rightarrow RT$ per molecole lineari* es CO_2 (H_2O NO!) } per qualche decina di Kelvin
- $\rightarrow \frac{3}{2} RT$ per molecole non lineari }

* 2 gradi di libertà

$U_{vibr} = ?$ difficile stabilire una soluzione semplice

- Molecole monoatomiche $\emptyset$
- Molecole biatomiche leggere (N_2, O_2 ...) solo ad una certa T componente vibrazionale $T < 300\text{-}400°C$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 37 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 39 di 346

- aumentando P del gas l'effetto delle forze intermolecolari è importante diminuisce la distanza

$$\frac{U_{interm}}{U_{tr}} = \frac{1}{1000} - \frac{1}{100} \qquad P \approx 1 \text{ bar}$$

$$\frac{U_{interm}}{U_{tr}} = \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \qquad P \approx 50 \text{ bar}$$

$$E = U + K + \emptyset \approx U$$

$$q - \ell = \Delta U \qquad \text{sist. chiuso}$$

II PRINCIPIO della TERMODINAMICA

S entropia, variabile estensiva, funzione di stato del sistema, trasformazione infinitesima

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

dS_e: $\frac{dq}{T}$ — T assoluta del punto in cui il calore è fornito

dS_i: dS_g

con $dS_g = 0$ per le trasformaz. REVERSIBILI *

$dS_g > 0$ per le trasformaz. REALI

* processo molto lento per cui il sist. è sempre in una condizione di EQUILIBRIO

trasformazione finita

$$\int_i^f dS = \int_i^f \frac{dq}{T} + \int_i^f dS_g$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 39 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 41 di 346

TRASFORMAZ. REVERSIBILE

$dq = TdS$

$dl_v = PdV$ volume

$dl_e = Edq$ lavoro elettrico (dq = carica inf.)

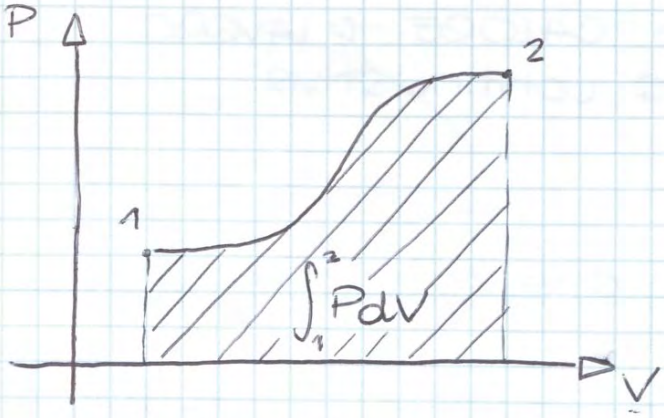
$dl_a = \sigma dA$

$dl_F = F dx$

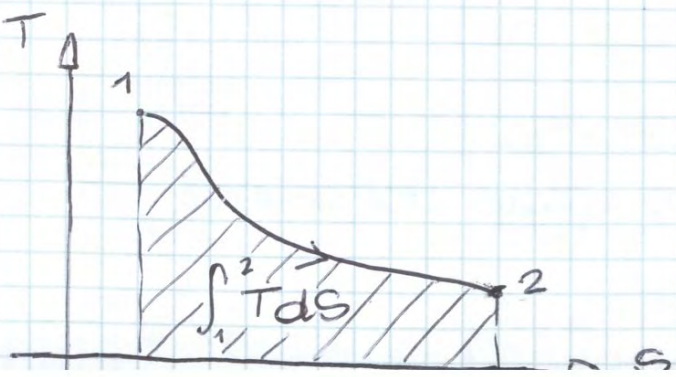
$dl_c = C d\vartheta$ coppia

- tutte espressione del lavoro in cui è pari al prodotto di una grandezza intensiva per il differenziale di una grandezza estensiva

$dl = X dY$ (X: intensiva, Y: estensiva)



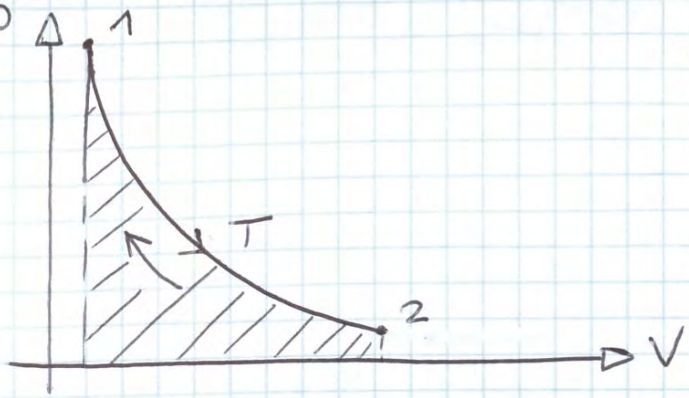
$$l = \int_1^2 PdV$$



$$q = \int_1^2 TdS$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 41 di 346

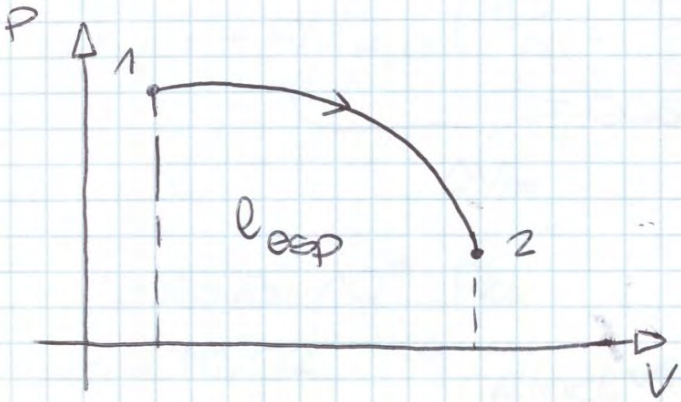
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 43 di 346

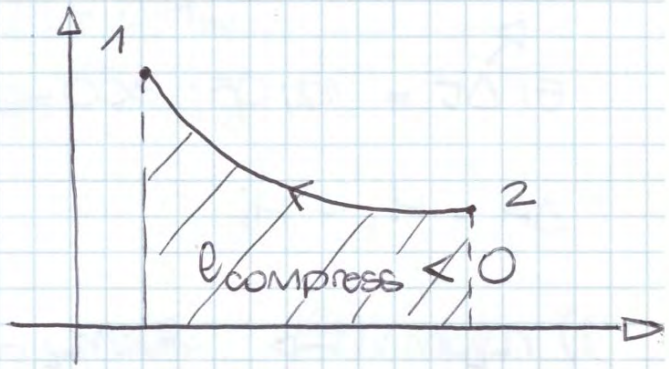


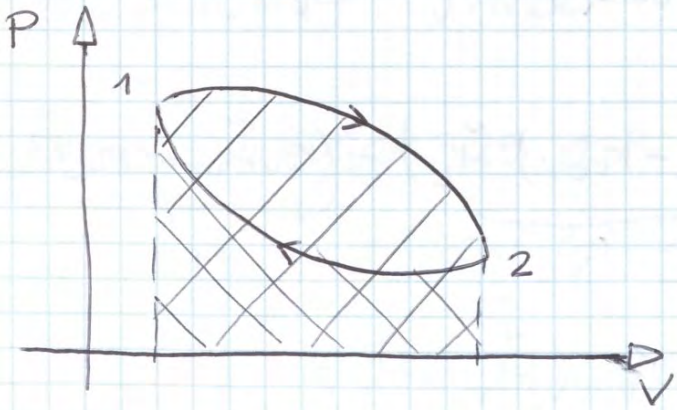
se il sistema è reversibile non ho ottenuto nulla il lavoro nella fase di espansione = fase di compressione

$$q - \ell = \Delta U = U_2 - U_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \ell = q$$

- per costruire una macchina termica non posso operare ad un'unico T

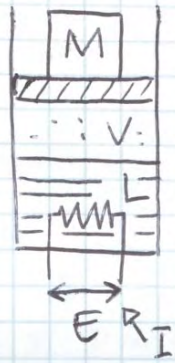






MACCHINA TERMICA:
- necessario un modo di operare CICLICO
- intervallo di T no ISOTERMA

ESERCIZIO



$$\begin{cases} M_{ev} = 0{,}798 \text{ g} \\ \Delta t = 300 \text{ s} \end{cases}$$

$M_{H_2O} = 18{,}02$ kg/kmol

$$\begin{cases} \rho_L = 957{,}9 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_V = 0{,}5373 \text{ kg/m}^3 \end{cases}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 43 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 45 di 346

$$\Delta\tilde{H}_{ev} = \frac{q_p M_{H_2O}}{m_{ev}} = \frac{1800 \cdot 18,02}{0,798} = 40647 \quad J/mol$$

$$q - l = \Delta U$$

$$\Delta\tilde{H}_{ev} = \Delta\tilde{U}_{ev} + P\Delta\tilde{V}_{ev}$$

$$\Delta\tilde{U}_{ev} = \Delta\tilde{H}_{ev} - P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L)$$

$$\tilde{V}_V = M_{H_2O}\,\tilde{V}_V = M_{H_2O} \cdot \frac{1}{\rho_V}$$

$$\tilde{V}_L = M_{H_2O}/\rho_L$$

$$\Delta\tilde{U}_{ev} = \underbrace{-PM_{H_2O}\left(\frac{1}{\rho_V} - \frac{1}{\rho_L}\right)}_{\Delta V_{ev}} + \Delta\tilde{H}_{ev}$$

$P = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa

$M_{H_2O} = 18,02$ kg/kmol $= 0,01802$ kg/mol

$\Delta H_{ev} = 40647$ J/mol

$$\Rightarrow \Delta\tilde{U}_{ev} = -1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,01802 \cdot \left(\frac{1}{96373} - \frac{1}{957,9}\right) + 40467 = 37251 \quad J/mol$$

ESERCIZIO

1 mol di $CaCO_3$ $n = 1$

$T = 25°C$

calcite → aragonite

$P = 1$ bar

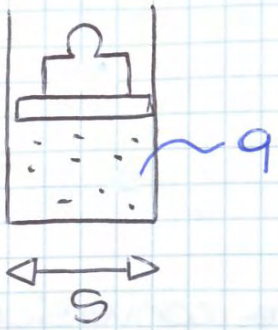
$\Delta U = +210$ kJ

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 45 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 47 di 346

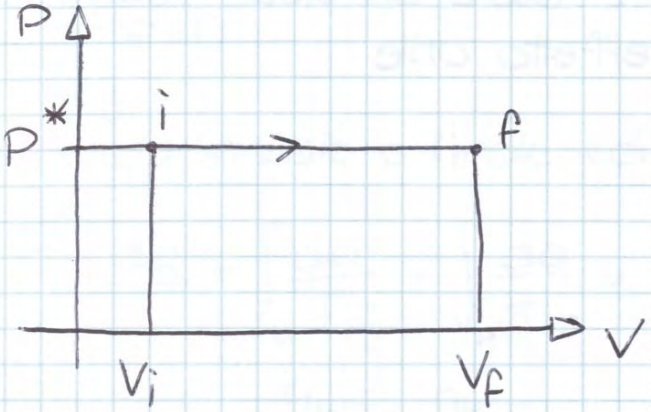
* 5/03/2014

gas perfetto



espansione a P = cost

$PS = mg$

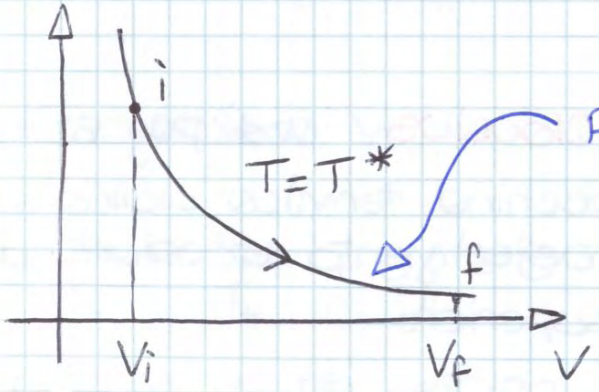


affinché P = cost
aumento T

$$l = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV = P\int_{V_i}^{V_f} dV =$$

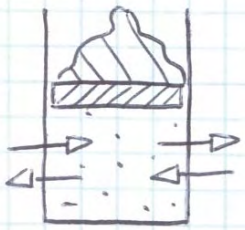
$$= P(V_f - V_i)$$

espansione a T = cost



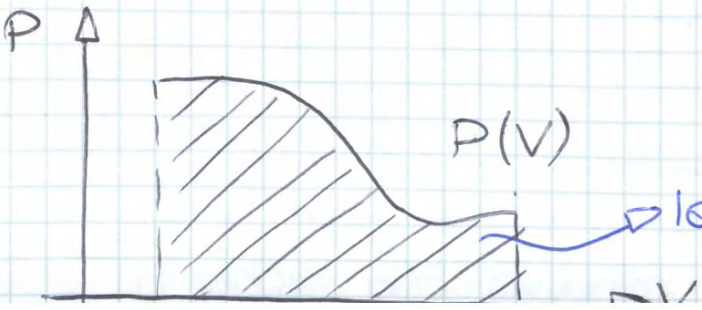
$P = \frac{P_i V_i}{V}$

$PV = \text{cost} = P_i V_i$



$$l = \int_{V_i}^{V_f} P(V)\,dV = \int \frac{P_i V_i}{V}\,dV =$$

$$= P_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \underbrace{P_i V_i}_{nRT} \ln V_f/V_i$$



© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 47 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 49 di 346

(I) $q - \ell = \Delta U$ (I principio)

$\Delta = 0$ $\Delta = 0$

$\Rightarrow q_L - q_H$

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

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

$\Delta = 0$

$\Downarrow$

stato iniziale e finale coincidono

$$\int \frac{dq}{T} = \int_L \frac{dq}{T} + \int_H \frac{dq}{T} = \frac{1}{T_L}\int_L dq + \frac{1}{T_H}\int dq =$$

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

* sostituisco in

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

$$\Rightarrow S_g = + q_L \underbrace{\left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L}\right)}_{< 0} > 0$$

ho supposto $T_H > T_L$

quindi $\frac{1}{T_H} < \frac{1}{T_L}$

$\Downarrow$

< 0

$\Rightarrow$ in coerenza col II principio $q_L < 0$: la direzione di q_L deve essere opposta ; cioè lo scambio di calore può avvenire solo da corpi più caldi o f

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 49 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 51 di 346

(I) $q - \ell = \Delta U \quad (\Delta U = 0) \Rightarrow q_H - q_L = \ell$ *

$q_H - q_L$

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

* $q_L = q_H - \ell$

$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_H}{T_L} + \frac{\ell}{T_L} + S_g = 0$ moltiplico per T_L

$\frac{q_H}{T_H} T_L - q_H + \ell + S_g T_L = 0$ risolvo rispetto a ℓ

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

reversibile

$S_g = 0$

$\ell = q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$

↑ calore fornito

$$\eta = \frac{\text{lavoro sviluppato}}{\text{calore fornito}}$$

con η: rendimento

$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$

quanto più T_L e T_H sono vicini tanto più il rendimento della macchina è basso

• per far lavorare bene una macchina bisogna che T_H

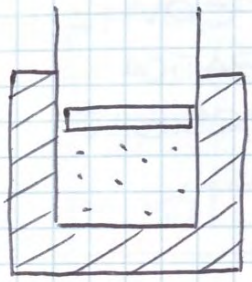
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 51 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 53 di 346

$\ell_{AB} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$ * $\qquad q_H = \ell_{AB}$

- da B a C trasformazione adiabatica reversibile con diminuzione di T da T_H a T_L

trasformaz. adiabatica B→C



$q_{BC} = 0$

$q_{BC} - \ell_{BC} = \Delta U_{BC}$ (I principio)

$q_{BC} \to 0$

$U_C - U_B = ?$

$U(T)$ (per gas ideale U è funz. di T)

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

$U(T_H) - U(T_L) = \underbrace{C_V}_{n\tilde{C}_V}(T_L - T_H)$

$-\ell_{BC} = \Delta U_{BC} = U_C - U_B = n\tilde{C}_V(T_C - T_B) = n\tilde{C}_V(T_L - T_H)$

$\ell_{BC} = n\tilde{C}_V(T_H - T_L) \qquad q_{BC} = 0$

compressione a T cost T_L C→D

$\ell_{CD} = nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C}$ * $\qquad q_L = -\ell_{CD}$

compressione adiabatica D→A

$\ell_{DA} = n\tilde{C}_V(T_L - T_H) \qquad q_{DA} = 0$

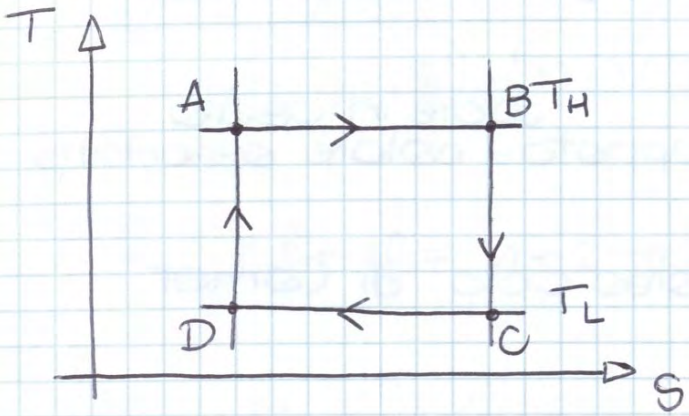
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 53 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 55 di 346

$$q_H = nR\ln\frac{V_B}{V_A}T_H$$

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

ricavato utilizzando il I principio



riporto il diagramma P-V in T-S

→ considero B → C e applico II principio ad un tratto infinitesimo

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

$T_{termodinamica} = T_{gas\ ideal}$

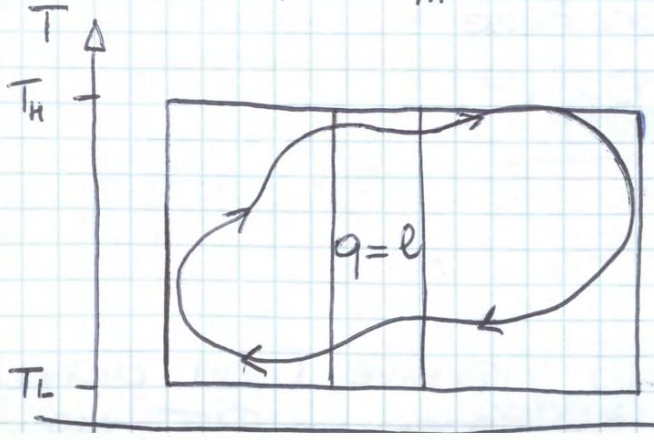
$dS = 0$

$S = cost$

- η rappresenta rendimento massimo

14/03/2014

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



considero un ciclo termodinamico qualunque e lo controllo con un ciclo di Carnot

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 55 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 57 di 346

solo 2

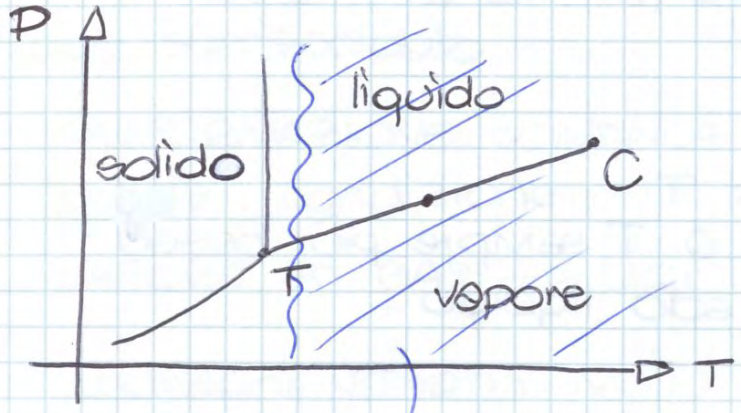
es $\tilde{V} = \tilde{V}(P,T)$

$\tilde{H} = \tilde{H}(P,T)$

} PROPRIETÀ INTENSIVE → 2 VARIABILI

$V(n,P,T) = n \cdot \tilde{V}(P,T)$ PROPRIETÀ ESTENSIVE

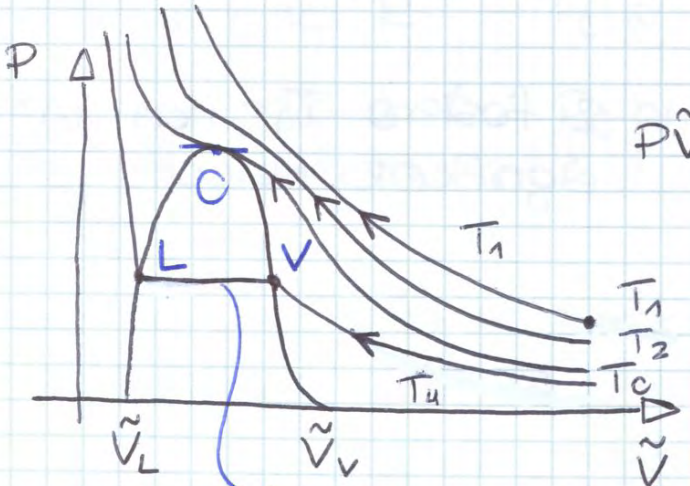
$v = N + f - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$



su linea → 1 variabile libera

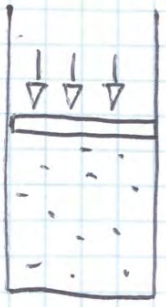
in T → 0 variabili libere

COMPORTAMENTO FLUIDO



$P\tilde{V} = RT$

T_c ha tangente orizzontale in un punto preciso C



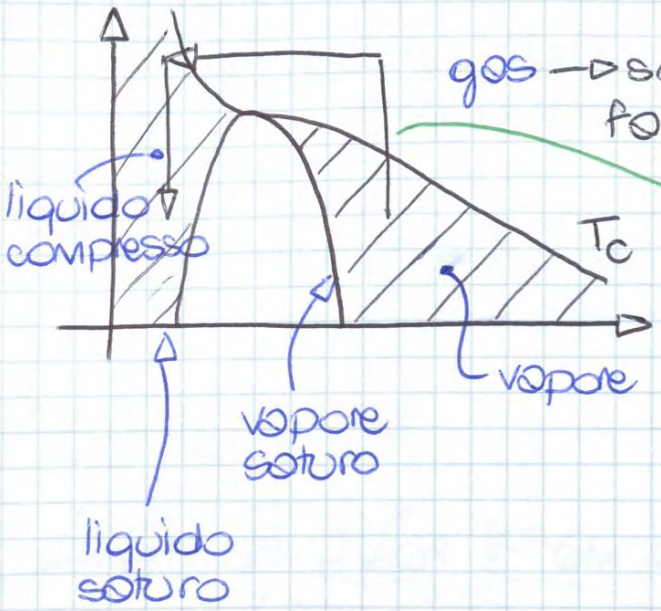
compresenza di liquido e vapore

comprimo mantenendo T cost → il sistema può scambiare calore con esterno

COMPRESSIONE ISOTERMA

abbasso T → aumento P → diminuisce V

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 57 di 346



gas → sopra T_C, non può essere liquefatto per compressione isoterma

→ trasformaz. CONTINUA no discontinuità $\tilde{V}$ (solo sotto T_C)

- a dx della linea del vapore saturo c'è zona del vapore surriscaldato
- TRASFORMAZIONE CONTINUA tipico di sostanze liquide, condizione: $T > T_C$

  VAPORE → GAS → LIQUIDO
- condizioni variano molto dalla sostanza ma diagramma qualitativo identico

  $T_C \approx 650\ K$ $T_C \approx 300K$

  $P_C \approx 220$ bar $P_C \approx 70$ bar

  H_2O
- se ho una sola sostanza fissato una T ho un solo valore di P in cui ho compresenza di L e V

  → TENSIONE di VAPORE
- se ho più sostanze ho compresenza di L e V a qualsiasi T e P

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 61 di 346

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_p\, dT \quad \Rightarrow \quad \tilde{H}_2(T_2) - \tilde{H}_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p\, dT$$

$$\approx \tilde{C}_p (T_2 - T_1)$$

posso fissare arbitrariamente solo uno dei 2 valori

T_0 U_0 H_0

$$\tilde{U}(T) \approx U_0 + \tilde{C}_v (T - T_0)$$

$$\tilde{H}(T) \approx \tilde{H}_0 + \tilde{C}_p (T - T_0)$$

$$\tilde{H}_0 = \tilde{U}_0 + P\tilde{V}_0 = \tilde{U}_0 + RT_0$$

* $H = U + PV$

trascurabile nelle fasi condensate

$\Rightarrow H \approx U$ 1° approssimazione

$\tilde{U}(T, \tilde{V})$

- liquido/solido incomprimibile → all'aumentare di P V non varia

$\Rightarrow \tilde{U}(T) = \tilde{H}(T)$ 2° approssimazione

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_p\, dT$$

$$\tilde{H}_2(T_2) - \tilde{H}_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p\, dT \approx \tilde{C}_p (T_2 - T_1)$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 61 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 63 di 346

$q - \ell = \Delta U$

$dq - d\ell = \Delta U$

$\begin{cases} dq = 0 \\ d\ell = PdV \\ dU = C_V dT \end{cases}$ no scambio di calore con esterno

$\tilde{C}_P = \frac{5}{2} R$

$\tilde{C}_V = \frac{3}{2} R$

→ 2 OPZIONI:

1) $\Delta U = \tilde{C}_V \Delta T = n \tilde{C}_V (T_2 - T_1)$

da calcolare con: $- PV^\gamma = cost$

$- PV = nRT$

con $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_V} = 5/3$

2) $d\ell = PdV \Rightarrow \ell = \int_{V_1}^{V_2} PdV$

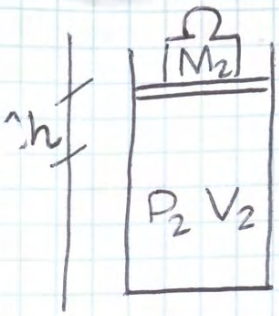
varia col volume con: $PV^\gamma = cc$

$P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$

$\ell = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 63 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 65 di 346



$t = t_1$

$F_{ext} = M_2 g = P_2 S$

1° principio

$\Delta E_{GAS} \approx \Delta U = \cancel{q}^{=0} - \ell_{irrev}$

$d\ell = P dV$ non so con che legge varia

$\ell_{irrev} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$

$\Delta E_{GAS} + \Delta E_{PISTONE} = 0$ PRINCIPIO CONSERVAZ. ENERGIA

$\Delta E_{PISTONE} = \underbrace{\cancel{\Delta U}^{=0}_{PISTONE}}_{\text{trascurabile}} + \Delta \mathcal{O}_{PISTONE} + \cancel{\Delta K}^{=0}_{PISTONE}$

$\Delta E_{PISTONE} \approx \Delta \mathcal{O}_{PISTONE} = M_2 g \Delta H = P_2 S \Delta H = P_2 \Delta V$ ($S\Delta H = \Delta V$)

$\ell_{irrev} = -\Delta E_{GAS} = \Delta E_{PISTONE} = P_2 \Delta V = 31,915\ kJ$

do es ① $\rightarrow 1 - 0,5 = 0,5\ \ell$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 65 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 67 di 346

$$\Delta S_{p.s} = \frac{\Delta H_{p.s.}}{T_{p.s}}$$

3) RISCALDAMENTO a $P = cost$

$T: T_1 \rightarrow T_2$

ΔS

→ considero trasformaz. reversibile

$$C_p dT - dq_p = TdS$$

$$\rightarrow \int_1^2 dS = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(se $C_p = cost$)

VALUTAZIONE di ΔS nei GAS IDEALI e nelle SOSTANZE CONDENSATE tra due STATI GENERICI

GAS IDEALE

$(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ ①

- sempre trasformazione reversibile
- solo lavoro di volume
- n moli

$dq - dL = dU$

↓ ↓ ↓ per un gas ideale

$TdS - PdV = C_v dT$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 67 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 69 di 346

SOSTANZE CONDENSATE INCOMPRIMIBILI

$$dq - dl = dU$$

$$TdS - PdV = C_p\,dT$$

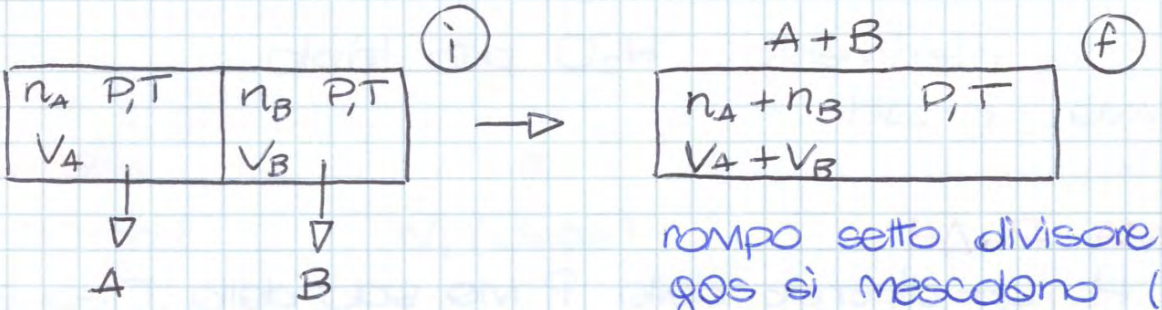
$PdV \approx 0$ (variazione di volume trascurabile)

$$\int dS = \int \frac{C_p}{T}\,dT$$

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

MISCELAZIONE di GAS IDEALI

- P, T costanti
- sistema chiuso



rompo setto divisore: i due gas si mescolano (anche se i gas ideali si comportano come se l'altro non esistesse)

→ l'unico caso che varia è che il gas A occupa un volume più grande (analogamente il gas B), agisce su ΔS

$$\Delta S = \tilde{C}_V \underbrace{\ln \frac{T_2}{T_1}}_{=1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

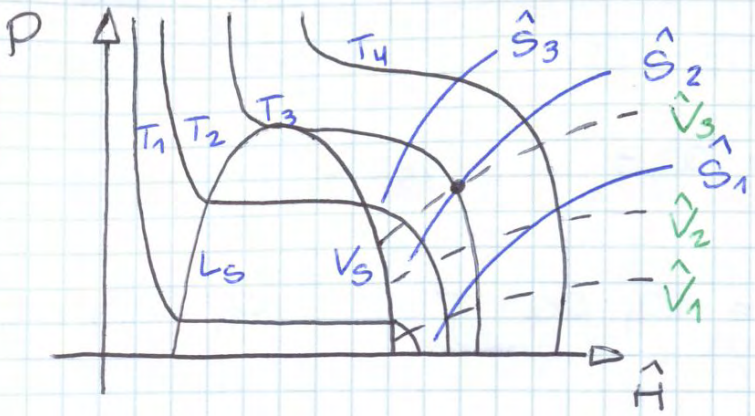
$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A+V_B}{V_B}$$

$$\frac{\Delta S}{n_A+n_B} = -\frac{n_A}{n_A+n_B} R \ln \frac{V_A}{V_A+V_B} - \frac{n_B}{n_A+n_B} R \ln \frac{V_B}{V_A+V_B}$$

(X_A, X_A, X_B)

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 69 di 346

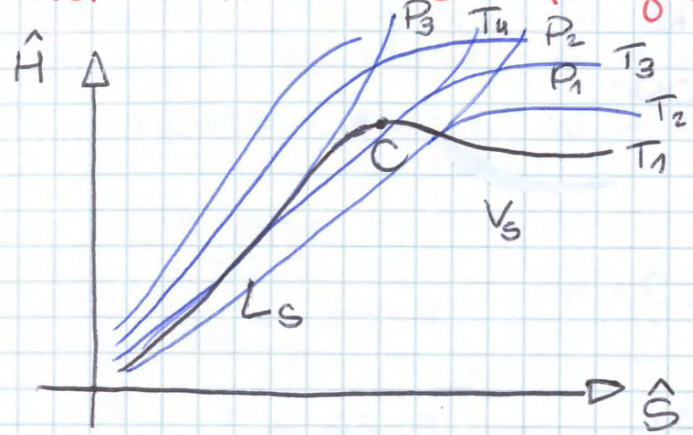
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 71 di 346



$P, \hat{H} \rightarrow T, \hat{S}, \hat{V}$

$P, T \rightarrow \hat{V}, \hat{S}, \hat{H}$

DIAGRAMMA $\hat{H}-\hat{S}$ (diagramma di Mollier)



ESERCIZI

① $n = 20$ mol $\quad N_2$ (ideale)

$P_i = 1$ bar

$P_f = 2P_i = 2$ bar

$T_i = 250\ K$

$q = ?$

$\tilde{C}_{P,N_2} = 29,1$ J/mol K

inizio $\quad \frac{P_i V_i}{2P_i(V_i)} = \frac{nRT_i}{nRT_f}$

fine

$\frac{1}{2} = \frac{T_i}{T_f} \Rightarrow T_f = 2T_i = 500K$ $\qquad T_f = 500\ K$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 71 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 73 di 346

$\Delta U = 2 \cdot (300 - 230) = 140 \ kJ$

$\hat{U}_i = \hat{H}_i - P_i \hat{V}_i = 260 \cdot 10^3 \ J - 10^6 \cdot 0{,}03 \ Pa \ m^3/kg = 230 \ kJ/kg$

$\hat{U}_f = \hat{H}_f - P_f \hat{V}_f = 300 \ kJ/kg$

③ $\Delta \tilde{H} = ?$

vapor d' H_2O a 105° C

ghiaccio a −5° C

$P = 1$ atm

$\tilde{C}_{p,sd} = 37{,}7 \ J/mol\,K$

$\tilde{C}_{p,liq} = 75{,}3$ ~ $\Delta \tilde{H}_{fus} = 1{,}436 \ kcal/mol$ (0°

$\tilde{C}_{p,vap} = 37{,}7$ ~ $\Delta \tilde{H}_{ev} = 9{,}717 \ kcal/mol$ (100°

1) ghiaccio a −5°C
2) // a 0°C
3) liquido a 0°C
4) // a 100°C
5) vapore a 100°C
6) // // 105°C

$\tilde{H}_6 - \tilde{H}_1 = ?$

$\tilde{H}_6 - \tilde{H}_1 = \tilde{H}_6 - \tilde{H}_5 + \tilde{H}_5 - \tilde{H}_4 + \tilde{H}_4 - \tilde{H}_3 + \tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 + \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1$

$\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = q_P = \tilde{C}_{p,sd} (T_2 - T_1) = 37{,}7 \cdot 5 = 188{,}5 \ J$

$\tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = \Delta \tilde{H}_{fus} = 1{,}436 \ \frac{kcal}{mol} = 6008{,}2 \ J/mol$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 73 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 75 di 346

CONDIZIONE di EQUILIBRIO TERMODINAMICO (II) 19/03/2014

- sistema isolato
- II principio $dS = \frac{dq}{T} + dS_{gen}$ ($\frac{dq}{T} = 0$)

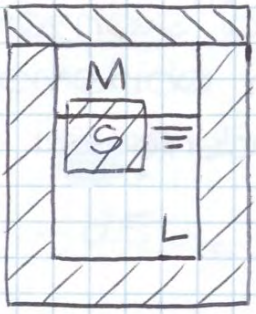
Vedi pag 109

(per trasformaz. infinitesima)

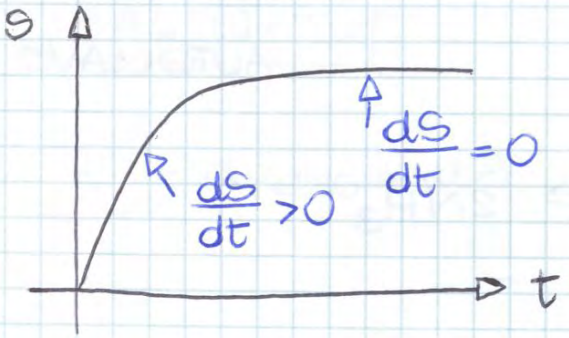
$\Rightarrow dS = dS_{gen}$ $\begin{cases} > 0 \\ < 0 \\ = 0 \end{cases}$ nelle trasformaz. reali (naturali) MAI!
nelle trasformaz. reversibili

$dS > 0$ trasf. naturale
$dS = 0$ equilibrio
} sist. isolato

es



THERMOS → sistema isolato con H_2O liquido in cui aggiungo cubetto di ghiaccio che si scioglie all'interno



∀ variazione di proprietà nel sistema comporta un aumento di S fino al raggiungimento di un equilibrio
↳ CONDIZIONE STAZIONARIA

EQUILIBRIO $\Rightarrow S = MAX$
(sist. isolato)

m_d: massa cubetto ghiaccio disciolto — lo prendo come coordinata di reazione, indice dell'avanzamento della trasformazione
M: massa cubetto iniziale

$0 \leq m_{disciolto} \leq M$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 75 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 77 di 346

- sistema chiuso, isolato (più comuni)
- lavoro solo di volume

I) $dq - dl_{rev} = dU$ $\qquad dl = PdV$

II) $dS = \frac{dq}{T} + dS_g \Rightarrow dq = TdS - TdS_g$

$dU = TdS - TdS_g - PdV$

$dE_{diss} = TdS_g = \begin{cases} >0 & \text{naturale} \\ =0 & \text{revers.} \end{cases}$

$dE_{diss} = -(dU - TdS + PdV)$ $\quad \begin{cases} >0 & \text{naturali} \\ =0 & \text{revers.} \end{cases}$

a) trasf. ISOTERMA e ISOCORA (T, V cost)

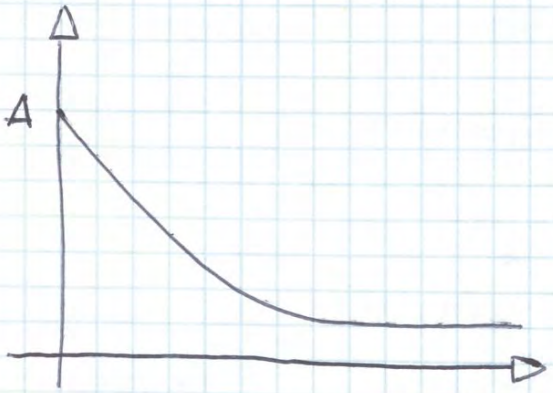
$-dE_{diss} = (dU - TdS + \underbrace{PdV}_{\Rightarrow =0}) = dU - d(TS) = d(U - TS)$

$A = U - TS$ ENERGIA LIBERA HELMHOLTZ

Vedi pag. 112

$\Rightarrow -dE_{diss} = dA$

$dA = \begin{cases} <0 & \text{naturale} \\ =0 & \text{equilibrio} \end{cases}$



condizione di equilibrio è quando S è minimo perché per trasformazioni naturali dA deve essere <0

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 77 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 79 di 346

→ altri sistemi con lavoro ≠ lavoro di volume

$$dl = PdV + dl^*$$

- sistema chiuso
- T, V costante

I) $dU = dq - dl^* - PdV$ → $PdV = 0$

II) $TdS = dq + TdS_q$

$TdS_q = dE_{diss}$

$dq = TdS - dE_{diss}$

$$\Rightarrow dU = TdS - dE_{diss} - dl^*$$

$$dl^* = (dU - TdS) - dE_{diss} =$$

$$= -dA - dE_{diss}$$

1) trasf. reversibile $\quad dl^*_{rev} = -dA \Rightarrow l^*_{rev} = -\Delta A$

2) trasf. reale $\quad dl^* = -dA - dE_{diss} \Rightarrow$

$\Rightarrow l^*_{rev} = -\Delta A - E_{diss}$

$dl^* < dl^*_{rev}$

in (1) il lavoro massimo è dato dalla variazione dell'energia libera T, V cost

$$l^*_{rev} = l^*_{max} = -\Delta A$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 79 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 81 di 346

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$TdS - PdV$

$$dA = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT$$

$TdS + VdP$

Gibbs

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

$H = U + PV$

$A = U - TS$

$G = H - TS$

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

$T \qquad -P$

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

$T \qquad V$

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

$-S \qquad -P$

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

$-S \qquad V$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 81 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 83 di 346

RELAZIONI di MAXWELL

vedi pag 118

21/03/2014

- sist. chiuso
- composizione costante

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

$dU = T\,dS - P\,dV$

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

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)$$

da: $\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$

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

1° RELAZIONE di MAXWELL (dU)

da: $dZ = M\,dx + N\,dy$

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

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

2° RELAZIONE di MAXWELL (dH

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

3° " " " (dA

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

4° " " " (dG

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 83 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 85 di 346

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \approx \frac{G(P_1,T_2)-G(P_1,T_1)}{T_2-T_1}$$ q. convenzionale

→ negli esercizi risultato = grandezze fisiche no convenzionali

$C_P, C_V, \underbrace{V(P,T)}_{\text{eq.ne di stato}}$ grandezze misurabili

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

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

- monocomponente, monofase
- sist. chiuso
- composizione costante, 1 mol di sostanza

→ voglio esprimere le grandezze H, A, G, S in funz di grandezze misurabili

ENERGIA INTERNA

$$d\tilde{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}}_{\tilde{C}_V(T,\tilde{V})} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T}_{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P} d\tilde{V} \quad (*) \qquad \text{con} \quad U = U(T,V)$$

→ per determinare $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T d\tilde{V}$ considero:

$d\tilde{U} = T\,d\tilde{S} - P\,d\tilde{V}$

($\tilde{}$ riferito ad 1 mol)

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 85 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 87 di 346

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{TR}{\tilde{V}} - P = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{d\tilde{U} = \tilde{C}_V\, dT}$$

per un gas ideale U è solo funzione di T

$\tilde{U} = \tilde{U}(T)$

ENTALPIA

$$d\tilde{H} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P}_{\tilde{C}_P} dT + \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{con } \tilde{H} = \tilde{H}(T,P)$$

→ per determinare $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP$ considero 2° eq.ne di Gibbs:

$$dH = Td\tilde{S} + \tilde{V}dP$$

$$\left(\frac{d\tilde{H}}{dP}\right)_T = T\left(\frac{d\tilde{S}}{dP}\right)_T + \tilde{V}\underbrace{\left(\frac{dP}{dP}\right)_T}_{=1}$$

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

→ considero 4° rel.ne di Maxwell: $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

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

$$\Rightarrow d\tilde{H} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P dT}_{} + \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP}_{}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 87 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 89 di 346

VARIAZIONI di TEMPERATURA

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \tilde{C}_V$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_{P} = \tilde{C}_P$$

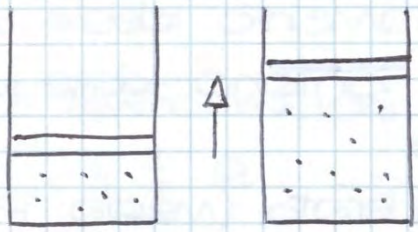
$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \frac{\tilde{C}_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\tilde{C}_P}{T}$$

variazione T da tenere sempre in conto nel calcolare U e H

VARIAZIONI di VOLUME

vedi pag 120



ΔV è influente sull' U in una trasf.?

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P\right]$$

in un gas ideale
→ solo effetto della T no V

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P\right]$$

nelle fasi condensate
→ effetto importantissimo

in un gas reale
- effetto piccolo a basse P
- elevato ad alte P

fase	effetto della variazione di volume
gas ideale	nullo
fasi condensate	importante
gas reale	piccolo a basse P elevato ad alte P

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 89 di 346

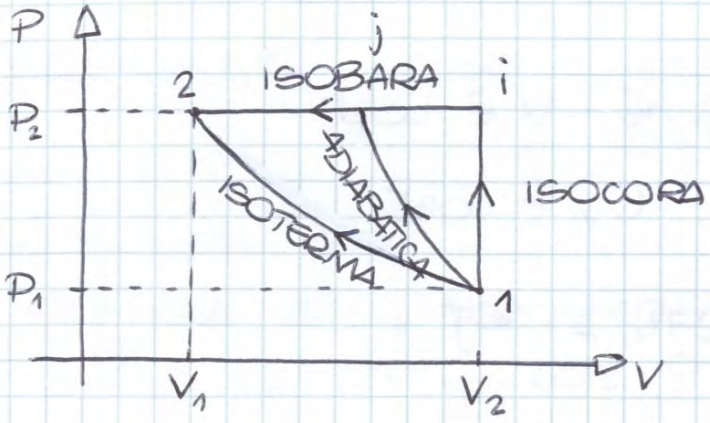
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 91 di 346

ESERCITAZIONE 14/03/2014

③ $n = 5$ mol di orio → GAS PERFETTO

1) $P_1 = 92$ atm $T_1 = 20°C$ $V_1 = ?$

2) $P_2 = 2$ atm $T_2 = 20°C$ $V_2 = ?$



1) compressione isoterma

2) riscaldamento isocoro + raffreddamento isobaro

3) compressione adiabatica + raffreddamento isobaro

3 trasformazioni quasi statiche

$\tilde{C}_P = \frac{7}{2} \cdot R \rightarrow \tilde{C}_V = \frac{5}{2} \cdot R \Rightarrow \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_V} = \frac{7}{5}$

$q = ?$ $\ell = ?$

$PV = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 601{,}3\ \ell$ $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = 60{,}13\ \ell$

1) $P_2 > P_1$

$V_2 < V_1$

lavoro di volume

posso usare questa espressione perché la trasf. è isoterma

$d\ell = P\,dV \Rightarrow \ell = P\int_{V_1}^{V_2} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV$

$\ell = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = -28{,}06$ kJ

$\Delta U = q - \ell$ $\Delta U = 0$ perché T non varia (nei gas ideali $U = U(T)$)

$q = \ell = -28{,}06$ kJ

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 91 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 93 di 346

ADIABATICA + ISOBARA

$l = l_{adiab} + l_{isobara} = -28,4 - 11,3 = -39,7$ kJ

$q = q_{adiab} + q_{isobara} = 0 - 39,7 = -39,7$ kJ

④ $C_{Pm} = a + bT$ con $a = 6,15$ cal $mol^{-1} k^{-1}$

$b = 0,00310$ cal $mol^{-1} k^{-2}$

a) $q, L, \Delta U, \Delta H = ?$

2 moli di O_2 sono scaldate reversibilmente da 27°C a 127°C con P = 1 atm

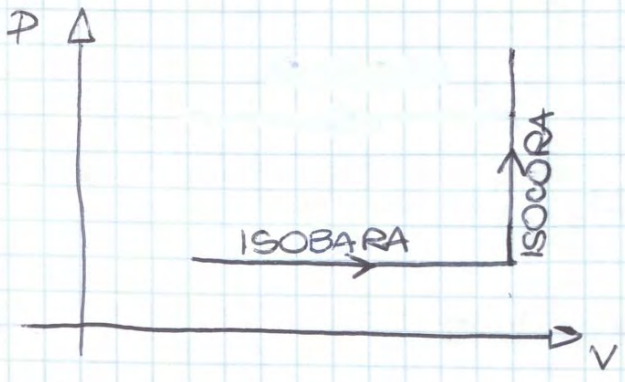
b) $q, w, \Delta U$ e $\Delta H = ?$

// // // con V = cost

a) $n = 2$ mol
$T_1 = 27°C$
$T_2 = 127°C$
$P = 1$ atm

b) $n = 2$ mol
$T_1 = 27°C$
$T_2 = 127°C$
$V = cost$

gas perfetto



dl

a) $dq = PdV = P(V_2 - V_1)$

$PV = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{2 \cdot R \cdot 300\,k}{10^6}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 93 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 95 di 346

24/03/2014

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$ Vedi pag 121

$$+\mu_{JT} C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{1}{V}}_{\alpha} V = -V + \alpha V T =$$

$$= V(\alpha T - 1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{JT} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P}}$$ COEFF. JOULE-THOMSON

$$C_P - C_V = \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$= T\frac{\alpha}{k}\alpha V$$

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V = T\frac{\alpha^2}{k}\tilde{V}}$$

con $\alpha = 0$ V non cambio con T

$\Rightarrow \tilde{C}_P = \tilde{C}_V$

ad es per i solidi e i liquidi è prossimo a zero (es H_2O) per i gas ideali $= 0$

VALUTARE VARIAZIONI Vedi pag. 123

ENTROPIA

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1)$$

$T, P, n_1, n_2 \dots n_c$ NO → dipende solo da T e P

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 95 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 97 di 346

es $n = 2\ mol \quad H_2O$

1) $\begin{cases} 27°C = 300\ K \\ 1\ atm \end{cases} \rightarrow$ 2) $\begin{cases} 37°C = 310\ K \\ 40\ atm \end{cases}$

$\Delta S = ?$

$\tilde{C}_p = 75,3\ J/molK$

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0,0003304\ K^{-1}$

$\tilde{V} = 18,1\ cm^3/mol$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n\tilde{C}_p}{T}\,dT + \int_{P_1}^{P_2} -\alpha \tilde{V} n\,dP =$$

$P = 1\ atm \qquad T = 300\ K$

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

$$= \underbrace{n\tilde{C}_p \ln\frac{T_2}{T_1}} - \underbrace{\alpha n \tilde{V}(P_2 - P_1)} =$$

$$= 4,94 - 0,04 = 4,90\ J/K$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 97 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 99 di 346

ENERGIA LIBERA di GIBBS

vedi pag 125

$dG = -SdT + VdP$ (*)

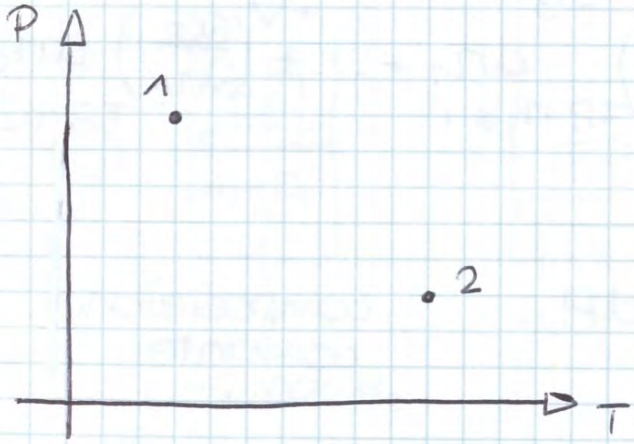
do: $dq - dl = \Delta U$ (per un sistema chiuso)

$TdS - PdV = dU$ (per una trasf. reversibile + lavoro solo di V)

$G = U + PV - TS$ sostituisco e trovo (*)

$\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

↳ variazione tra due stati generici



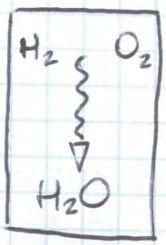
T, P

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

$-S$ $+V$

→ composizione costante

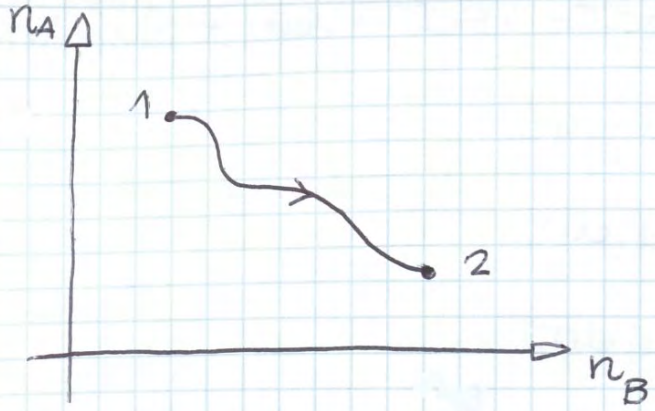
→ considero una trasf. tra 2 stati con composizione non cost



necessario trovare reazione chimica reversibile tra stato iniziale e finale ma impossibile perché questa reazione è irrev. per definizione

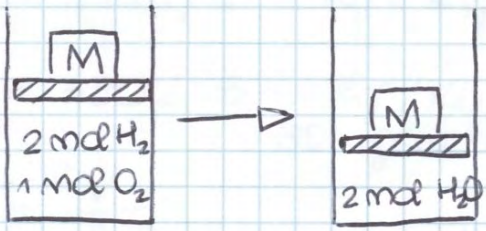
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 99 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 101 di 346

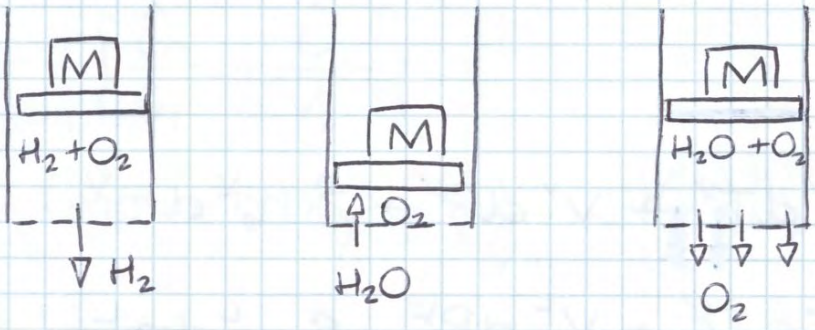


$\Delta G_{1,2} = ?$

es 2 specie, trasformaz. reversibile



P, T



$-2\,mol\,H_2$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow \Delta G = \int dG + \int dG + dG$$

uscito H_2 | entrato H_2O | uscito O_2

devo usare con variaz. di composizione 3 trasf. reversibili

$$G = U + PV - TS$$

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

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 101 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 103 di 346

ESERCIZIO

①

1 MPa	0,1 MPa
500 K	600 K
① m_1=?	m_2=? ②

T=?

P=?

q=0

$q - \ell = \Delta U \rightarrow U_f = U_i$ (1° PRINCIPIO)

(q=0, ℓ=0)

$$U_i = m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 = m_1 \hat{U}(T_1, P_1)$$

i) $\hat{U}_1 = 3124,4$ kJ/kg $\quad \hat{V}_1 = 0,3541$ m³/kg

$\hat{U}_2 = 3302,5$ kJ/kg $\quad \hat{V}_2 = 4,028$ m³/kg

$$m_1 = \frac{V}{\hat{V}_1} \qquad m_2 = \frac{V}{\hat{V}_2}$$

$$U_i = V\left\{\frac{\hat{U}_1}{\hat{V}_1} + \frac{\hat{U}_2}{\hat{V}_2}\right\}$$

$$U_f = (m_1 + m_2)\hat{U}_f = \left(\frac{V}{\hat{V}_1} + \frac{V}{\hat{V}_2}\right)\hat{U}_f$$

$$U_i = U_f$$

$$V\left\{\frac{\hat{U}_1}{\hat{V}_1} + \frac{\hat{U}_2}{\hat{V}_2}\right\} = V\left(\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2}\right)\hat{U}_f$$

f) $$\hat{U}_f = \frac{\hat{U}_1/\hat{V}_1 + \hat{U}_2/\hat{V}_2}{1/\hat{V}_1 + 1/\hat{V}_2} = 3138,8 \text{ kJ/kg}$$

$V_i = V_f$

$$m_1 \hat{V}_1 + m_2 \hat{V}_2 = (m_1 + m_2)\hat{V}_f$$

$$V_1 \hat{V}_1 + V_2 \hat{V}_2 = (V_1 + V_2)\hat{V}_f$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 103 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 105 di 346

$$\left.\begin{array}{l} q - \ell = \Delta U \\ q = 0 \\ \ell = P\Delta V \end{array}\right\} \Delta U + P\Delta V = 0 = \Delta H \Rightarrow H_f = H_i$$

$$\begin{cases} H_i = m_L \hat{H}_{L,i} + m_S \hat{H}_{S,i} \\ H_f = (m_L + m_S)\, \hat{H}_{L,f} \end{cases}$$

→ ipotizzo che ghiaccio si sia sciolto completamente

→ entalpia definita a meno di una cost: scelgo stato rif.

riferim. ghiaccio a 0°C

$$\hat{H}_{S,i} = \hat{H}_{rif} = 0$$

$$\hat{H}_L(T) = \Delta\hat{H}_{fus} + \hat{C}_p (T - T_{fus})$$

$$\hat{H}_{L,i} = \Delta\hat{H}_{fus} + \hat{C}_{P_L} (T_{L,i} - T_{fus})$$

$$\hat{H}_{L,f} = \Delta\hat{H}_{fus} + \hat{C}_{P_L} (T_{L,f} - T_{fus})$$

$$(m_L + m_S)\left[\Delta\hat{H}_{fus} + \hat{C}_{P_L} (T_{L,f} - T_{fus})\right] =$$

$$= m_L \left[\Delta\hat{H}_{fus} + \hat{C}_{P_L} (T_{L,i} - T_{fus})\right] + m_S \cdot 0$$

$$m_S \Delta\hat{H}_{fus} + (m_L + m_S)\, \hat{C}_{P_L} (T_{L,f} - T_{fus}) = m_L \hat{C}_{P,L} (T_{L,i} - T_{fus})$$

$$(T_{L,f} - T_{fus}) = \frac{m_L}{m_L + m_S} (T_{L,i} - T_{fus}) - \frac{m_S}{m_L + m_S} \frac{\Delta H_{fus}}{\hat{C}_{P,L}} = 24{,}8\ ^\circ C$$

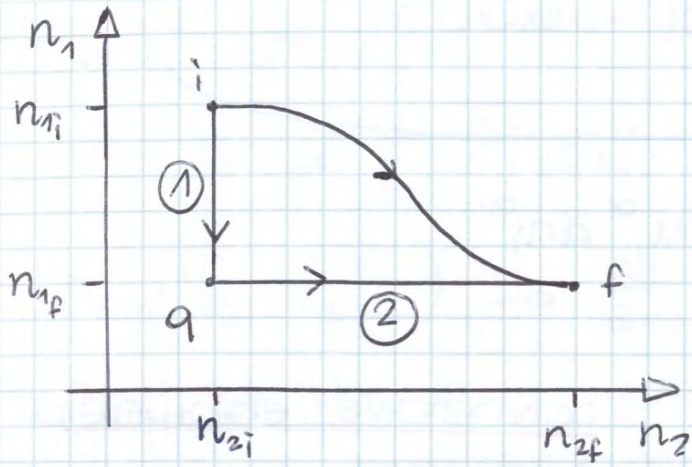
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 105 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 107 di 346

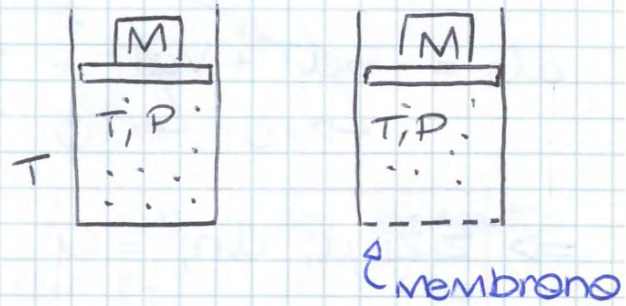
- 1 solo componente

$G = n_i \tilde{G}_i (T, P)$

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \tilde{G}_i$ → con 1 solo componente μ_i = energia libera molare



T, P cost



$A_1 \rightarrow A_2$ avviene REAZIONE ⇒ TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_{i} \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

1- faccio uscire selettivamente il componente 1 fino a farlo scendere alle moli finali (no variazione di n_2)

$i \rightarrow q$

$n_1 : n_{1i} \rightarrow n_{1f}$

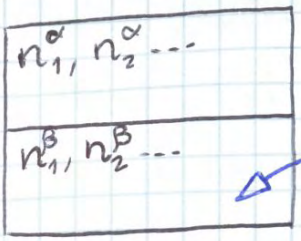
2- faccio entrare // // // 2 fino ad arrivare alle moli finali

$q \rightarrow f$

$n_2 : n_{2i} \rightarrow n_{2f}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 107 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 109 di 346



ci conviene considerare:

$(N_1 - N_1^\alpha), (N_2 - N_2^\alpha) \dots$

$N_1, N_2, \dots$ cost

$G(n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots)$

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\, dn_i^\alpha$$

$f(x_1, x_2, x_3 \dots) \rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0 \dots$

→ impongo che la derivata di f sia nulla nel p.to di minimo ↔ analogamente per G

$$\frac{\partial G}{\partial n_1^\alpha} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial n_2^\alpha} = 0$$

$$\Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta = 0 \qquad \mu_2^\alpha - \mu_2^\beta = 0$$

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\, dn_i^\alpha = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha}\, dn_i^\alpha$$

→ la condiz. di equilibrio implica che siano uguali i potenziali chimici ∀ componente nelle due fasi

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{con } i = 1, 2 \dots C$$

CONDIZIONE di EQUILIBRIO

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\, dn_i = 0$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 109 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 111 di 346

n_i	$t=0$ min	$t=10$ min	$t=30$ min
	10	7 moli	4
	50	41 ~	32
	0	6 ~	12

$n_{g,i} = n_i - n_{i,0}$

$n_i = n_{i0} + n_g$

	n_g (10 min)	30 (min)
1)	-3	-6
2)	-9	-18
3)	+6	+12
ξ	3 moli	6 moli

→ ad $\forall$ istante le moli sono proporzionali a ν_i

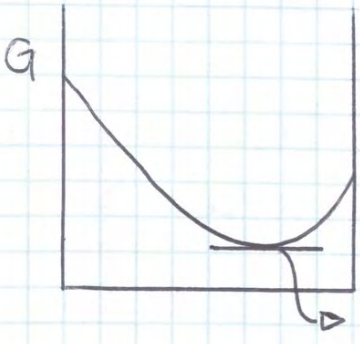
$$n_{g,i} = \nu_i \xi$$

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

es
- T, P cost
- lavoro di volume
- $n_1 = n_{10} + \nu_1 \xi$
- $n_2 = n_{20} + \nu_2 \xi$

$\sum_i \nu_i A_i$

$n_1, n_2 \dots$



$dG = -\cancel{S}\,dT + V\cancel{dP} + \sum_i \mu_i\, dn_i$

($-S\,dT = 0$, $V\,dP = 0$)

$G(\xi)$

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

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

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 111 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 113 di 346

$\rho(P, T, x_1, x_2)$ ρ = proprietà intensive → dipende solo da proprietà inten

STATO INTENSIVO

↳ insieme propr. intensive sufficienti a determinare oltre variabili intensive

sostituisco le n_i con le frazioni molari

$n \rightarrow x$

P, T

$\begin{cases} x_1^{(1)}, x_2^{(1)} \dots x_C^{(1)} \\ x_1^{(2)}, x_2^{(2)} \dots x_C^{(2)} \\ x_1^{(\varphi)}, x_2^{(\varphi)} \dots x_C^{(\varphi)} \end{cases}$

VARIABILI: P, T // $\forall$ fase: $C\varphi$

$$2 + C \cdot \varphi = \text{VARIABILI}$$

$$\sum_{i=1}^{C} x_i^{(\varphi)} = 1$$

$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}$

$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)}$

$\mu_C^{(1)} = \mu_C^{(2)} \dots = \mu_C^{(\varphi)}$

$(\varphi - 1) C$ eq.ni

$\varphi + (\varphi - 1) C =$ equazioni

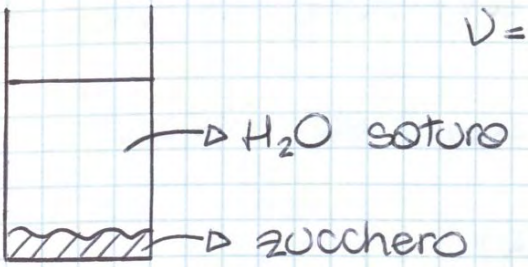
$$\nu = 2 + C\varphi - \varphi - \varphi C + C = 2 + C - \varphi$$

REGOLA di GIBBS

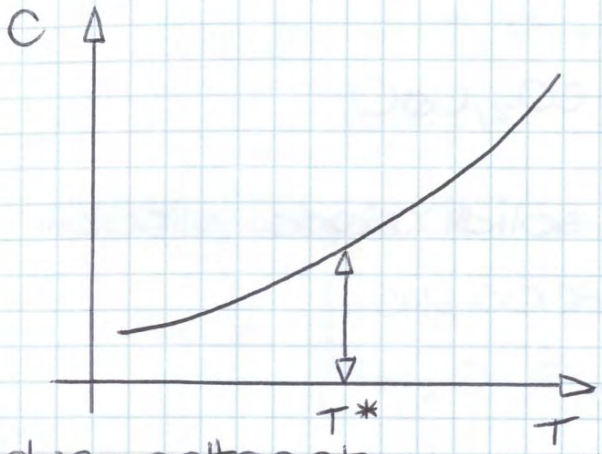
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 113 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 115 di 346

soluz. satura di zucchero

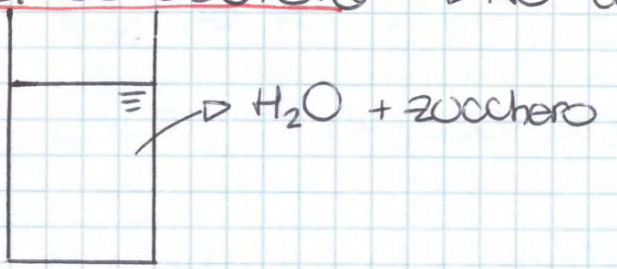


$$v = 2 + C - \varphi = 2 \qquad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 2 \end{cases}$$

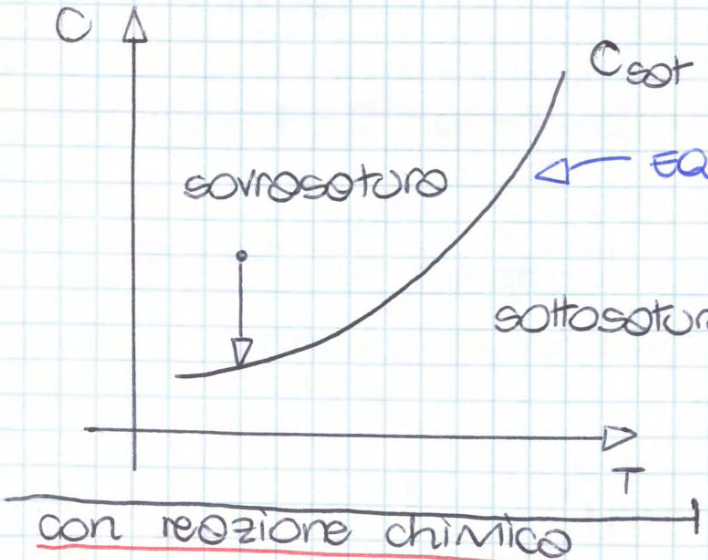


$p = 1$ bar

soluz. sottosatura → NO corpo di fondo



$$v = 3 \qquad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases}$$



con reazione chimica

$\sum_i \nu_i^{(k)} A_i = 0$ $\quad k = 1, 2, \dots r$ $\quad$ con r = n° reazioni chimiche

$\sum_i \nu^{(k)} \mu_i = 0$ $\quad R = 1, \dots n$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 115 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 117 di 346

$\varphi = 1$ soluz.

$r = 2$

$a = 1$

$C_{CH_3COO^-} + C_{OH^-} = C_{H^+}$

$\Rightarrow V = C + f - \varphi - r - a = 5 + 2 - 1 - 2 - 1 = 3$

$V = 3$ = T, P + una concentrazione di una specie es pH

es RCl, CH_3COOH in H_2O

$r = 2$ $\begin{cases} CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \end{cases}$

$RCl \rightarrow R^+ + Cl^-$

$C = 7$ $CH_3COOH, CH_3COO^-, H^+, H_2O, OH^-, R^+, Cl$

$C_{Cl^-} + C_{CH_3COO^-} + C_{OH^-} = C_{H^+} + C_R$

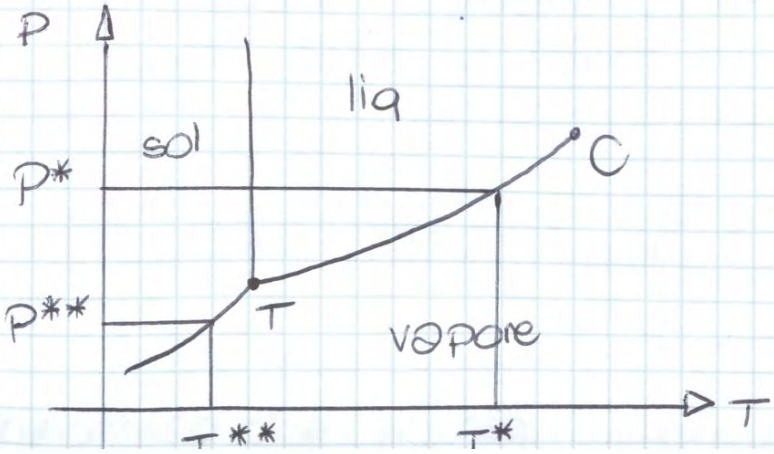
T, P, pH

$V = f + C - \varphi - r - a = 2 + 7 - 1 - 2 - 2 = 4$

$C_{R^+} = C_{Cl^-}$

---

sistemi monocomponenti



$C = 1$

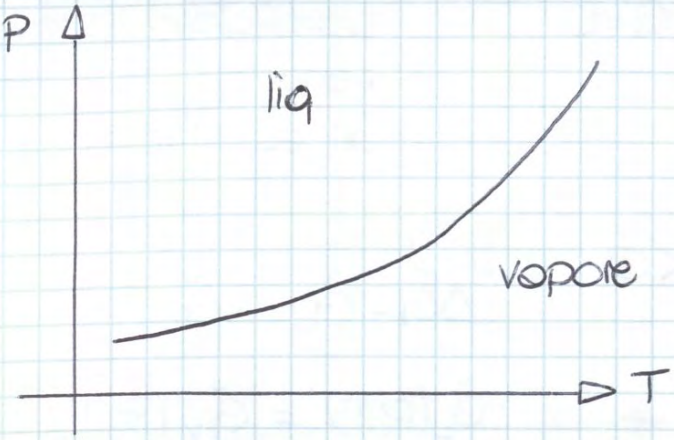
$\varphi = 1$

$V = C + f - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$

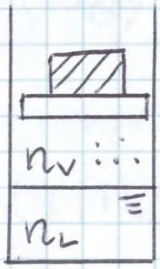
le conoscenza di 2 variabili intensive determino tutte le altre

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 117 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 119 di 346



$G_L(T,P) = \tilde{G}_V(T,P) \qquad P = f(T)$



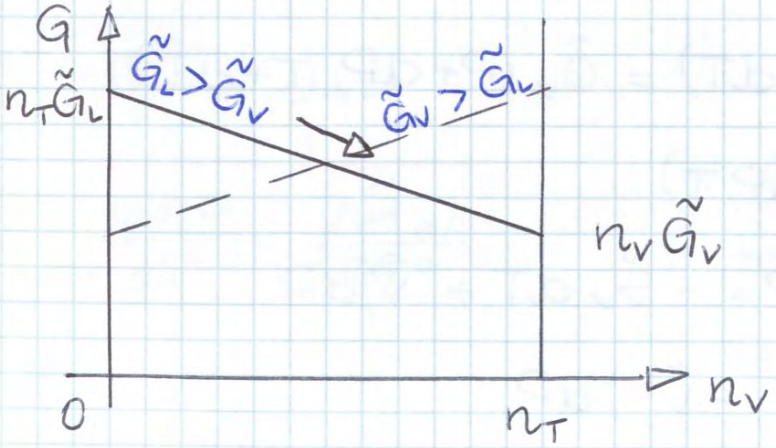
P, T

$n_V + n_L = n_{TOT}$

V) n_V

L) $n_T - n_V$

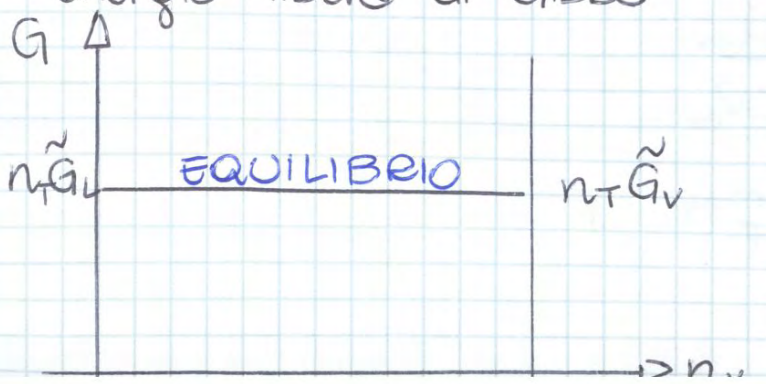
$G = G_L + G_V = (n_T - n_V)\,\tilde{G}_L + n_V \tilde{G}_V$



$\tilde{G}_L > \tilde{G}_V \rightarrow$ vapore

$\tilde{G}_V > \tilde{G}_L \rightarrow$ liquido

→ a P cost il sistema evolve allo stato di minimo energia libera di Gibbs



© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 119 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 121 di 346

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T \Delta \tilde{V}_{ev}}$$

EQUAZIONE di CLAPEYRON

(per equilibri in fase condensata)

→ se ho fase vapore ⇒ basso P ⇒ semplifico

$\Delta \tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_L \approx \tilde{V}_V$ $\quad \tilde{V}_L$ trascurabile

+ comportamento gas ideale:

$\tilde{V}_V \approx \frac{RT}{P}$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T^2 R} P \rightarrow \frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T^2 R} \Rightarrow dP$$

$$\frac{dP}{P} = d\ln P$$

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{RT^2}$$

EQUAZIONE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Vedi pag 215

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 121 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 123 di 346

(2) $\Delta U = +210$ kJ

$T = 25°C$

$n = 1{,}0$ kmol di $CaCO_3$

$\Delta H = ?$ con $H = U + PV$

$P = 1{,}00$ bar se P cost $\Delta H = \Delta U + P\Delta V =$

$= 209{,}72$ kJ

$M_{CaCO_3} = 100{,}09$ kg/kmol

$\rho_{calc} = 2710$ kg/m^3

$\rho_{arag} = 2930$ kg/m^3

$\Delta V = V_{ARAGONITE} - V_{CALCITE}$

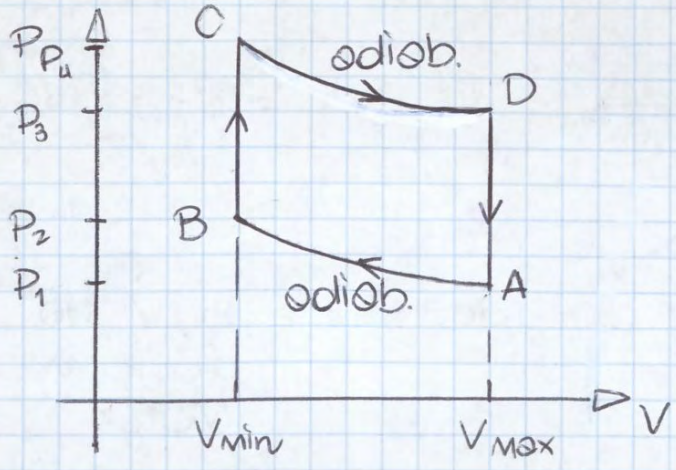
(3) trasf. reversibile

$c_V = cost$

ciclo Otto = 2 adiabatiche + 2 isocore

$\beta = \frac{V_{max}}{V_{min}}$

$\eta = ?$ con $\eta = \frac{l \text{ svolto}}{q \text{ fornito}}$



$\Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = w$ trasf. adiab. CD ; AB

($q = 0$)

ciclo $\rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow q = l$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 123 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 125 di 346

$$\frac{\hat{H} - 2676{,}2}{2776{,}4 - 2676{,}2} = \frac{T - 100}{150 - 100}$$

$T_{fin} = 514{,}5\,°C$

$Q = 793{,}2\ kJ$

nel caso di gas ideale

$T_{fin} = 523{,}5\,°C$

$Q = 760{,}9\ kJ$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 125 di 346

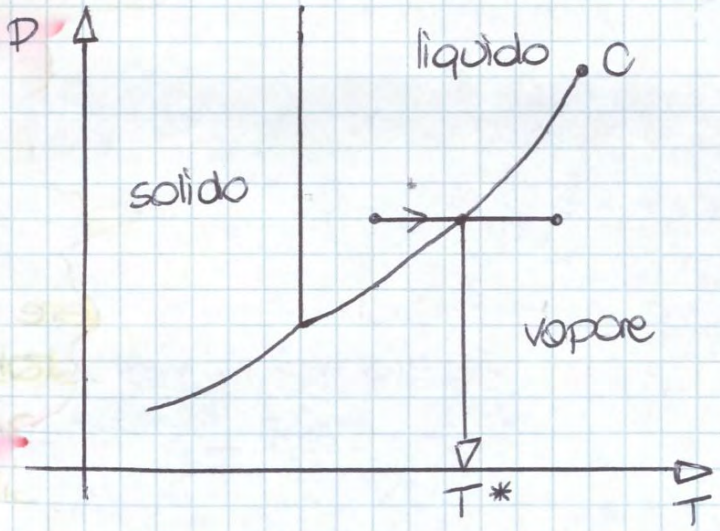
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 127 di 346

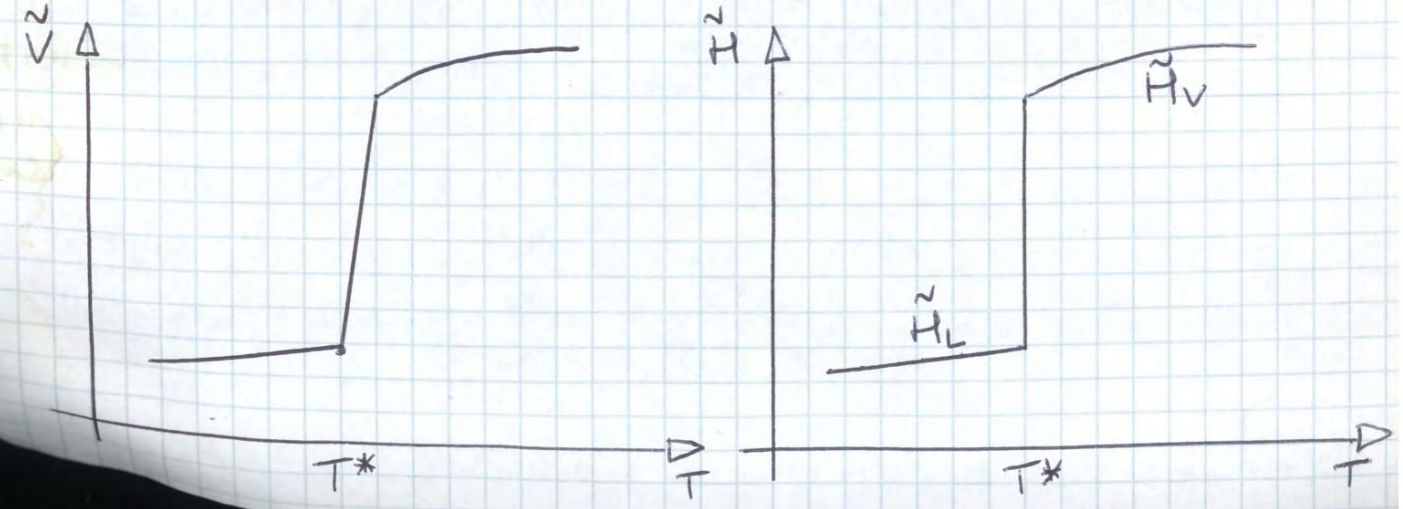
- nel liquido posso raffreddare sotto il punto di fusione o posso riscaldare sopra il punto di ebollizione (fasi metastabili)

LIQUIDO ⟨ ▷ SOTTORAFFREDDATO $T < T_f$
LIQUIDO ⟨ ▷ SURRISCALDATO $T > T_{eb}$

es liquido con impurità in cui non si innesca l'ebollizione nonostante $T > T_{eb}$; per evitare il surriscaldamento si mettono dei pezzi di vetro

- TRANSIZIONE di FASE di 1° ORDINE:
  - discontinuità del volume → $\Delta\tilde{V} \neq 0$
  - $\Delta\tilde{H} \neq 0$ discontinuità dell'entalpia
  - $\Delta G = 0$





© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 127 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 129 di 346

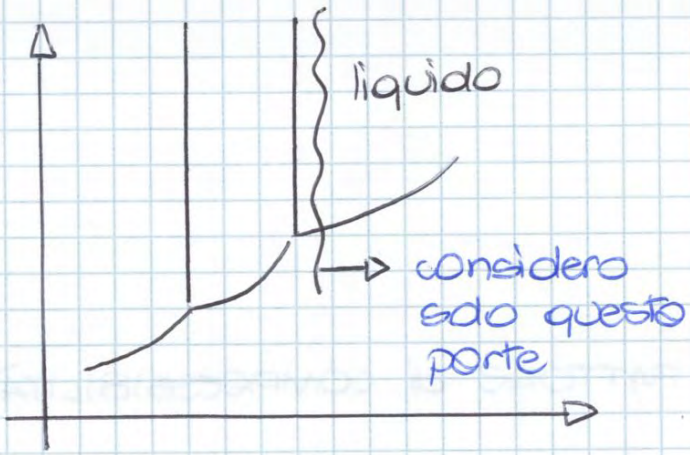
$$\tilde{H} = \tilde{G} - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\tilde{U} = \underbrace{\tilde{G} - T\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T}\right)_P}_{\tilde{H}} - P\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_{\tilde{V}}$$

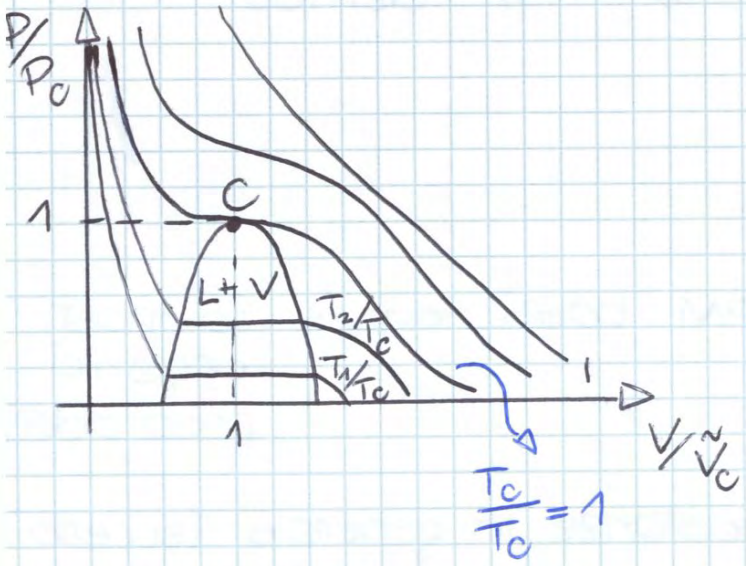
$$\tilde{A} = \tilde{G} - P\tilde{V}$$

EQUAZIONE VOLUMETRICA

$$\tilde{V} = \tilde{V}(P,T)$$



sostanze si comportano analogamente allo stato liquido, a quello solido invece hanno comportamenti ≠ ma variano poco con T e P



se scelo il diagramma rispetto al punto critico sarà molto simile per tutte le sostanze a stato liquido

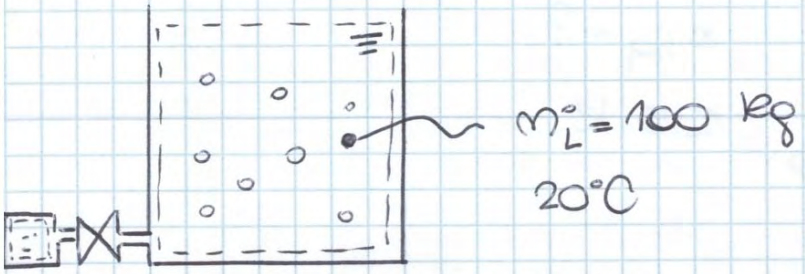
$$P_r = \frac{P}{P_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \qquad V_r = \frac{V}{V_c}$$

VARIABILI RIDOTTE

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 129 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 131 di 346

① $P = 1$ bar



$q - \ell = \Delta U$ $\qquad \Delta H = 0 \Rightarrow H_i = H_f$

$\downarrow \quad \downarrow$

$0 \quad PdV$

$$H_i = m_V^\circ \hat{H}_V^\circ + m_L^\circ \hat{H}_L^\circ$$

$$H_f = (m_V^\circ + m_L^\circ)\hat{H}_{L,f}$$

$$\Big\} \; m_V^\circ \hat{H}_V^\circ + m_L^\circ \hat{H}_L = (m_V^\circ + m_L^\circ)\hat{H}_{L,f}$$

$$\hat{H}_{L,f} = \frac{m_V^\circ \hat{H}_V^\circ + m_L^\circ \hat{H}_L^\circ}{m_V^\circ + m_L^\circ}$$

$m_V^\circ = 2$ kg

$m_L^\circ = 100$ kg

$$\left.\begin{matrix} 3 \text{ bar} \\ 300\,^\circ\text{C} \end{matrix}\right\} \rightarrow \hat{H}_V^\circ = 3069{,}3 \text{ kJ/kg}$$

$$\left.\begin{matrix} 20\,^\circ\text{C} \\ 1 \text{ bar} \end{matrix}\right. \approx \left.\begin{matrix} 20\,^\circ\text{C} \\ \text{coturo} \end{matrix}\right\} \rightarrow \hat{H}_L^\circ = 83{,}96 \text{ kJ/kg}$$

$\hat{H}_{L,f} = 142{,}5$ kJ/kg

$P = 1$ bar $\rightarrow$ non uso questo info

$\Rightarrow T_f = 34\,^\circ\text{C}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 131 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 133 di 346

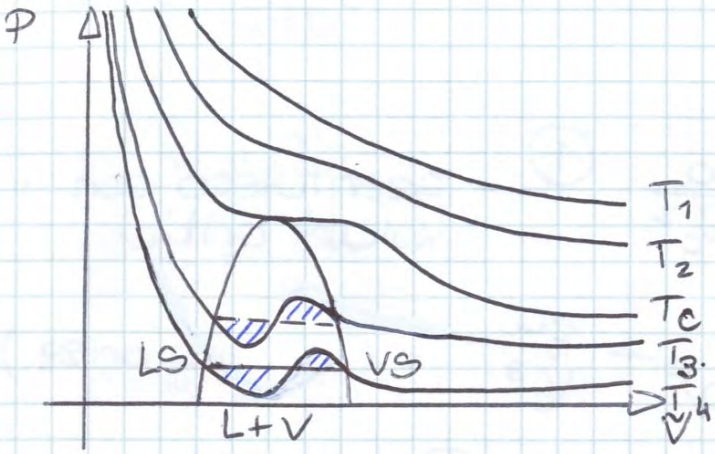
EQUAZIONE di VAN DER WAALS

2/04/2014

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT$$

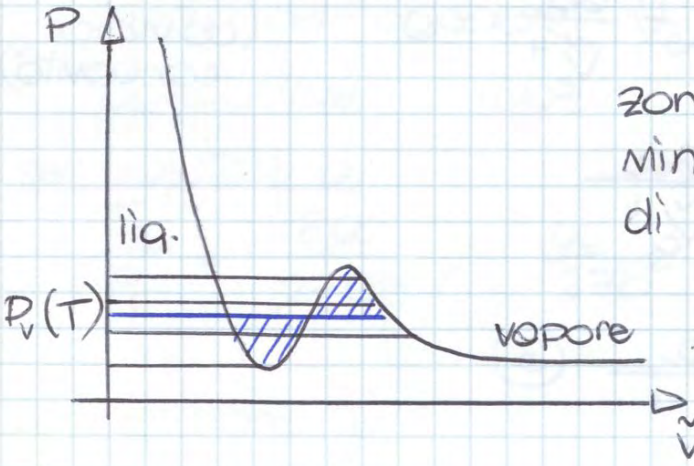
vedi pag 244

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



isoterme a T elevate ~ a quelle dei gas perfetti

→ sotto il punto critico le isoterme di Van der Waals prevedono un max ed un min



zona che comprende tutte le P tra min e max contiene la tensione di vapore

→ la pressione che determina due aree uguali rappresenta la tensione di vapore ed una condizione di equilibrio
⇒ costruzione di Maxwell

vedi pag. 249

$$C \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right)_T = 0 \end{cases}$$

tg alla curva è orizzontale
+
cambio di concavità

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 133 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 135 di 346

$$\frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \Rightarrow \frac{RT_c}{4} = \frac{2a}{27b} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{R}{2b}\frac{8a}{27Rb} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a-6a}{54b^2} =$$

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

a) $\tilde{V}_c = 3b$

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

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

→ se eq.ne Von der Wools fosse esatta avrei tutti i valori ma a e b cambiano a seconda di come parto per calcolare $\tilde{V}_c, T_c, P_c$; di solito si parte dalle ultime 2 relazioni per volutare a e b

per volutare b

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27Rb} \Big/ \frac{a}{27b^2} = \frac{8b}{R} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

per volutare a

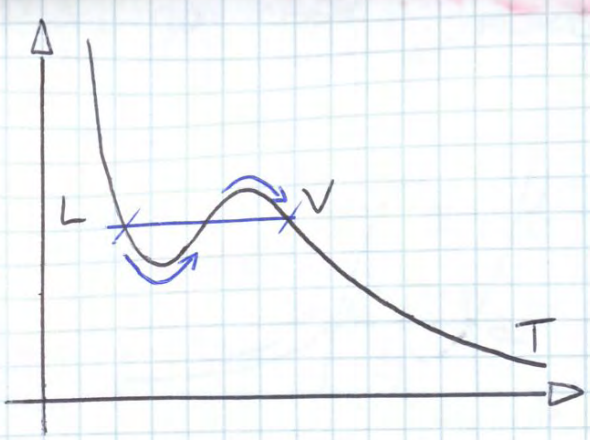
$$P_c = \frac{a\,64\,P_c^2}{27R^2T_c^2} \Rightarrow a = \frac{27R^2T_c}{64P_c}$$

$$\begin{cases} b = \frac{RT_c}{8P_c} \\ a = \frac{27R^2T_c}{64P_c} \end{cases}$$

vedi pag. 250

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 135 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 137 di 346

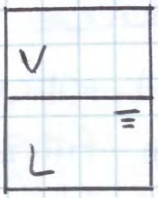


voglio trovare 2 p.ti a stessa pressione in equilibrio:

> stesso T (equilibrio termico)

> stesso P (// meccanico)

> $\tilde{G}_L = \tilde{G}_V$ (// materiale)



vedi pag 252

$\tilde{G} = \tilde{A} + P\tilde{V}$

$\tilde{A}_L + P\tilde{V}_L = \tilde{A}_V + P\tilde{V}_V$

$-(\tilde{A}_V - \tilde{A}_L) = P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L)$

$\tilde{\mu}_L = \tilde{\mu}_V \qquad \tilde{\mu} = \tilde{G}$

$\Rightarrow \tilde{G}_L = \tilde{G}_V$

CONDIZIONE di EQUILIBRIO

$dA = -SdT - PdV$ ($SdT = 0$)

$dA = -PdV$

sist. monocomponente

$T = cost$

→ voglio valutare dA tra stato liquido e vapore

scelgo percorso eq.ne di stato

$$\tilde{A}_V - \tilde{A}_L = \int_L^V d\tilde{A} = -\int_L^V P dV$$

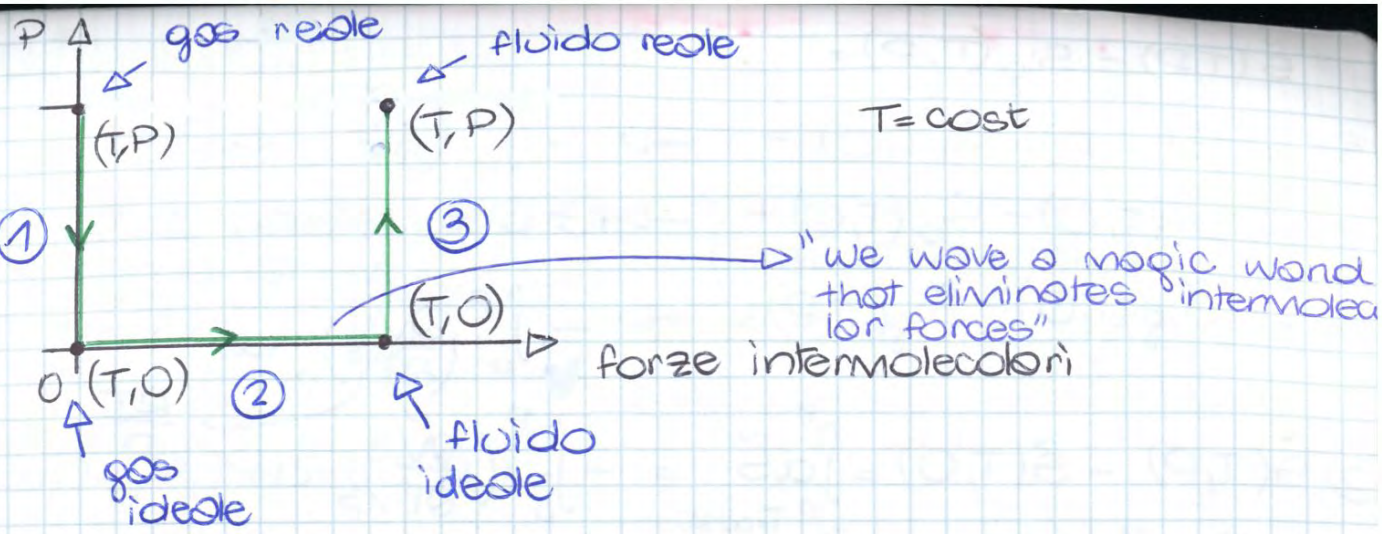
(eds) → eq.ne di stato

$$\Rightarrow \int_L^V P d\tilde{V} = P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L)$$

eds

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 137 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 139 di 346



→ 3 salti di entalpia

$$\Delta H = \tilde{H}(T,P) - \tilde{H}_{ig}(T,P) = \tilde{H}(T,P) - \tilde{H}_{ig}(T,0) + \quad (3)$$
$$+ \tilde{H}_{ig}(T,0) - \tilde{H}_{ig}(T,0) + \quad (2)$$
$$+ \tilde{H}_{ig}(T,0) - \tilde{H}(T,P) = \quad (1)$$

(1) = 0 $\tilde{H}$ in un gas ideale dipende solo da T

(2) = 0 a basso P tutti i fluidi tendono al comportamento ideale: no forze inter (interazioni)

(3) $$d\tilde{H} = \tilde{C}_p\, dT + \left[\tilde{v} - T\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

$$\tilde{H}(T,P) - \tilde{H}(T,0) = \int_0^P d\tilde{H} = \int_0^P \left[\tilde{v} - T\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

$T = cost$

$\tilde{v}$ valutato da eq.ne di stato volumetrica

$$\boxed{\tilde{H}(T,P) - \tilde{H}(T,0) = \int_0^P \left[\tilde{v} - T\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P\right] dP}$$

$T = cost$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 139 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 141 di 346

$$C_p^* = \lim_{P \to 0} C_p$$

- C_p a bassa pressione
- funz. di scostamento

} VALUTO ENTALPIA

$$\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}(T_1, P_1) =$$

$$= \tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) +$$
$$+ \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) +$$
$$+ \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{S}(T_1, P_2)$$

$$d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_{P\,ig}}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP$$

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P} \qquad \frac{R}{P}$$

$$d\tilde{S}_{ig} = C_{P,ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P\,ig}}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

C_p^*

- C_p a bassa P
- eq.ne di stato volumetrica

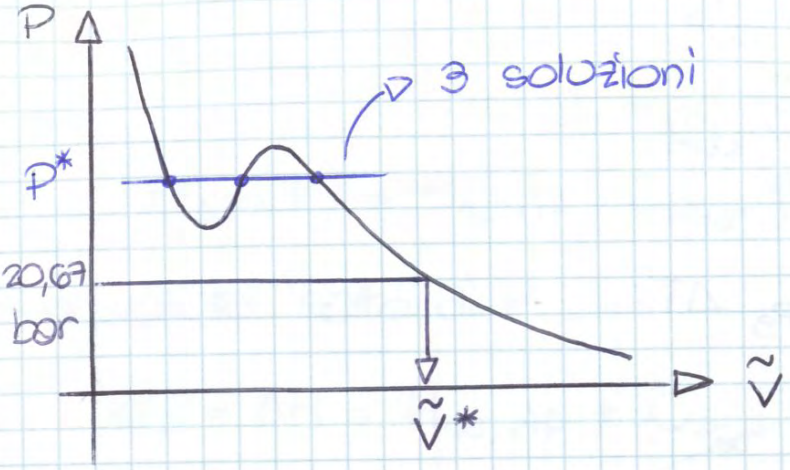
} VALUTO ENTROPIA

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 141 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 143 di 346

$b = 9{,}664 \cdot 10^{-5}\ m^3/mol$

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



$\tilde{V} = 1{,}177 \cdot 10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$

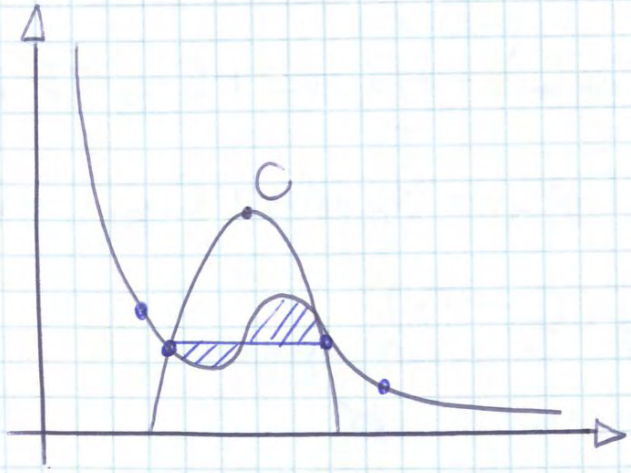
d) $\tilde{V} = 1{,}132 \cdot 10^{-3}\ m^3/mol$

$\Rightarrow \tilde{V} = 1{,}109\ m^3/mol$ sperimentalmente

↳ il valore più vicino è quello dato dallo b)

→ con eq.ni di stato cubiche:

- 2 soluz.
- 3 soluzioni $\Rightarrow$ zona bifasica



© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 143 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 145 di 346

es $\underbrace{2\overset{h}{H_2} + \overset{o}{O_2}}_{i} \longrightarrow \underbrace{2\overset{w}{H_2O}}_{f}$ $P = cost$ $T = cost$

$$\begin{cases} H_h(T) = H_{h,rif} + C_{Ph}(T - T_{rif,h}) \\ H_o(T) = H_{o,rif} + C_{Po}(T - T_{rif,o}) \\ H_w(T) = H_{w,rif} + C_{Pw}(T - T_{rif,w}) \end{cases}$$

→ valuto salto di H

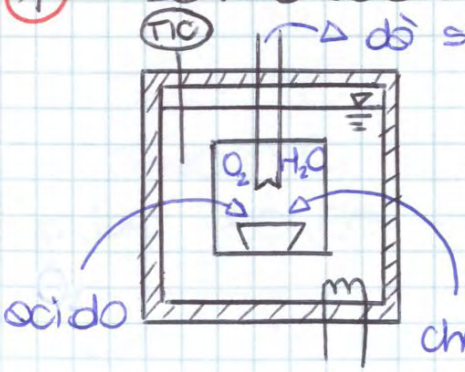
$$q_P = \Delta H = H_{w,rif} + C_{Pw}(T - T_{rif,w}) + \\ -(H_{h,rif} + C_{Ph}(T - T_{rif,h})) + \\ -(H_{o,rif} + C_{Po}(T - T_{rif,o})) =$$

q_P ↑ 500 kJ

ESERCITAZIONE 4/04/2014

vedi pag 145

① bombo calorimetrico → ΔU, ΔH reazione



→ dò scintilla che provoca combustione

INIZIO

$Q = 0$ (adiabatico)

$T_1 = 21°C$ REAGENTI + INERTI

$V = cost$

acido

cherosene

FINE

$T_2 = 21 + 1,8467°C$ PRODOTTI + INERTI

calore specifico mass. ← $m\tilde{C}$

si misura capacità termica $C = 2806,2$ cal/°C =

↳ somministrando energia elettrica con resistore

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 145 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 147 di 346

(2) vapore acqueo

i $\begin{cases} P = 500 \text{ bar} \\ T = 600\ ^\circ C \end{cases}$ $\hat{H}^{in} = 3247,6$ kJ/kg

valvola laminazione isentalpica

$T_{dopo\ espans} = ?$

da tab. del vapore

$\hat{H}^{in} = 3247,6$ kJ/kg

f $\begin{cases} \hat{H}^{fin} = \hat{H}^{in} \\ P = 1 \text{ bar} \\ T = ? \longrightarrow \text{da tab trovo } T \end{cases}$ $300 < T < 400\ ^\circ C$

non preciso devo volerlo con un' interpolazione lineare visto che il range termico è piccolo

alternativamente uso diagramma di Mollier ma too difficult

$T = 300\ ^\circ C \quad \hat{H} = 3074,3$ kJ/kg

$T = 400\ ^\circ C \quad \hat{H} = 3278,2$ kJ/kg

$$\frac{T-300}{400-300} = \frac{\hat{H}-3074,3}{3278,2-3074,3} \quad *$$

se $\hat{H} = 3247,6$ kJ/kg $\longrightarrow T = 385\ ^\circ C$

INTERPOLAZIONE

$$* \quad \frac{x-x_0}{x_1-x_0} = \frac{y-y_0}{y_1-y_0}$$

(3) soluz. $T = 60\ ^\circ C$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 147 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 149 di 346

GAS IDEALE MONOATOMICO $\tilde{C}_V = \frac{3}{2} R$

$C_V = n\tilde{C}_V$

$\Rightarrow \Delta S = n\frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$P_1 V_1 = nRT_1 \qquad n = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$

$\Delta S = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{P_1 V_1}{RT_1} R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Delta S = 0{,}173 \ J/K$

7/04/2014

STATO STANDARD per un COMPONENTE FLUIDO vedi pag 140

- solido / liquido
- $P = 1$ bar
- T di interesse

- gas → comport. ideale
- $P = 1$ bar
- T di interesse

→ stato standard indicato con $^\circ$

$P^\circ = 1$ bar

$\tilde{H}^\circ_T$

stato standard più comune H°_{298}

$\tilde{V}^\circ_T$

ENTALPIA STANDARD di REAZIONE

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$\Delta_r H^\circ_T = \tilde{H}^\circ_T(CO_2) + 2\tilde{H}^\circ_T(H_2O) - \tilde{H}^\circ_T(CH_4) - 2\tilde{H}^\circ_T(O_2)$

$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \qquad \Delta_r H^\circ_T = \sum_i \nu_i \tilde{H}^\circ_{T,i}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 149 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 151 di 346

$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta_f H°(CO_2) = \tilde{H}°_T(CO_2) - \tilde{H}°_f(C) - \tilde{H}°_T(O_2)$

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta_f H°_T(H_2O) = \tilde{H}°_T(H_2O) - \tilde{H}°_T(H_2) + - \frac{1}{2}\tilde{H}°_T(O_2)$

→ ∀ elemento nel suo stato di riferimento

$$\Sigma_i \nu_i \Delta_f H°_{T,i} = \Delta_f H°_T(CO_2) + 2\Delta_f H°_T(H_2O) - \Delta_f H°_T(CH_4) + - 2\Delta_f H°_T(O_2) =$$

$$= \tilde{H}°_T(CO_2) - \tilde{H}°_T(C) - \tilde{H}°_T(O_2) + + 2[\tilde{H}°_T(H_2O) - \tilde{H}°_T(H_2) - \tfrac{1}{2}\tilde{H}°_T(O_2)] + - [\tilde{H}°_T(CH_4) - \tilde{H}°_T(C) - 2\tilde{H}°_T(H_2)] + - 2[\tilde{H}°_T(O_2) - \tilde{H}°_T(O_2)] =$$

$$= \tilde{H}°_T(CO_2) + 2\tilde{H}°_T(H_2O) + - \tilde{H}°_T(CH_4) - 2\tilde{H}°_T(O_2) = \Delta_r \tilde{H}°_T$$

→ posso prendere come stato riferimento entalpia formazione standard ad uno certo T che poi non posso più variare

es riferimento: entalpie di formazione standard a 298

elementi $\tilde{H}°_{298} = 0$

nelle fasi di riferimento

composti $\tilde{H}°_{298} = \Delta_f \tilde{H}°_T$

sostanze pure $\tilde{H}°_{298} = \Delta_f \tilde{H}°_T$

↳ convenzionale

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 151 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 153 di 346

$\Rightarrow \tilde{S}^\circ_0 = 0$ anche per le sostanze (*)

$\lim_{T \to 0} S^\circ = 0$ $\forall$ sostanza stabile

$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{S}^\circ_{298} \rightarrow \text{"entropie del III principio"} \\ \Delta_f \tilde{H}^\circ_{298} \end{array} \right\}$ dati di base per eseguire tutti i calcoli

$\rightarrow$ conosciuto $\tilde{S}^\circ_{298}$ posso valutare $\Delta_r \tilde{S}^\circ_T$

ENERGIA LIBERA

$\Delta_r G^\circ_T$

$\Delta_f G^\circ_T$

$\rightarrow$ posso definire un'energia libera convenzionale

$\tilde{G}^\circ_T = \tilde{H}^\circ_T - T S^\circ_T$

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_T = \sum_i \nu_i G^\circ_{T,i}$ I METODO

oppure

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_T = \sum_i \nu_i \underbrace{\Delta_f G^\circ_{T,i}}_{\Delta_f \tilde{H}^\circ_{T,i} - T \Delta_f S^\circ_{T,i}}$ II METODO

$\rightarrow$ posso usare il I o il II metodo non entrambi!

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 153 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 155 di 346

$$\frac{\tilde{H}_{1,ig} - \tilde{H}_1}{T_c} = 8,3 \ \text{cal/mol K}$$

da grafico 4.6-4

$$\tilde{H}_{1,ig} - \tilde{H}_1 = 4383 \ \text{J/mol K}$$

so anche che 1 cal = 4,184 J

→ legge stati corrispondenti, fattore comprimibilità

$P_2 = 0,4$ MPa → $P_{2r} = 0,118$

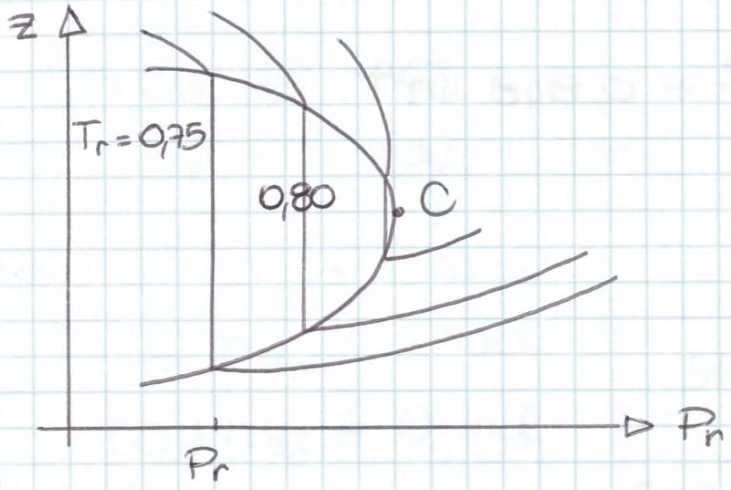


fig. 46-3

$T_{r_2} = 0,76$

$T_2 = T_{r_2} T_{cr}$

$$\tilde{H}_{2,ig} - \tilde{H}_{1,ig} = -1134 \ \text{J/mol}$$

$$T_{r_2} = \frac{T_2}{T_{cr}} \Rightarrow T_2 = T_{r_2} T_{cr}$$

$$H_2 - H_{2,ig} = -C_p(T_2 - T_1) - (\tilde{H}_{1,ig} - \tilde{H}_1) = -3248 \ \text{J/mol}$$

$$= -776,4 \ \text{cal/mol}$$

$$\frac{\tilde{H}_{2,ig} - \tilde{H}_2}{T_c} = 6,15 \ \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 155 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 157 di 346

EQUILIBRI CHIMICI in GAS IDEALI

9/04/2014

$(0 \rightleftarrows) \sum_i \nu_i A_i$

$n_i = n_{i_0} + \nu_i \xi$

n_{i_0}: n° moli iniziali

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

$0 < \xi < \xi_{max}$

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

(1) (2) (3)

es C) $n_{1_0} = 1$ mol

O_2) $n_{2_0} = 2$ mol

CO_2) $n_{3_0} = 0$ mol

$n_1 = n_{1_0} - 1\,\xi$

$1\,\xi$: 1 mol

$\xi_{max} = 1$ mol

T, P cost $\Rightarrow$ G = min

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

$\underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i}_{\Delta_r G} = 0$

r: reazione

condizione equilibrio per una generica reazione chimica

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 157 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 159 di 346

$$\mu_i(T,P_2) - \mu_i(T,P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}_i(T,P)\,dP =$$

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

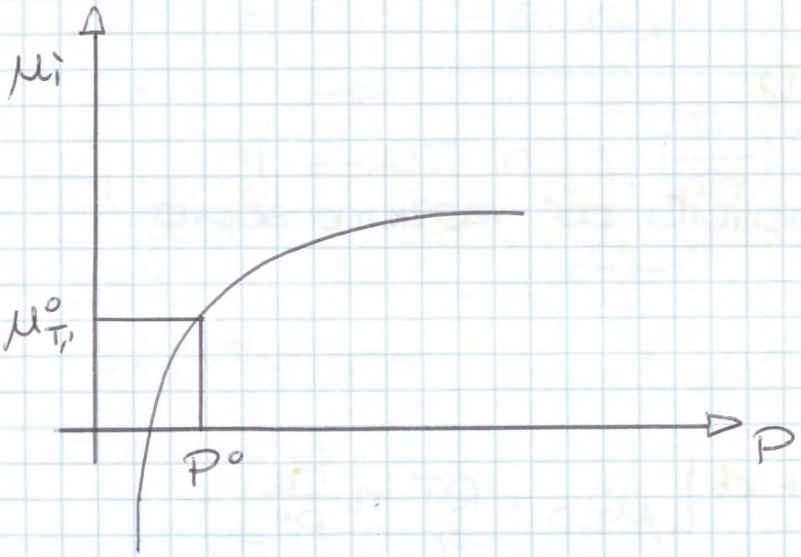
$\tilde{V}_i(T,P) \rightarrow RT/P$

$$\mu_i(T,P) = \overbrace{\underbrace{\mu_i(T,P^\circ)}_{\text{stato standard}}}^{\mu^\circ_{T,i}} + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

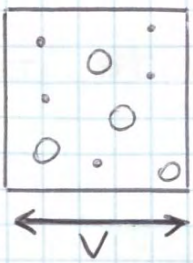
$P^\circ = 1$ bar

comportamento ideale

CONDIZIONE STANDARD per i GAS ⇓ COMPONENTE PURO



di una MISCELA di GAS IDEALE Vedi pag 176



effetto forze intermolecolari = Ø

un gas si comporta come se occupasse da solo l'intero volume

$$\begin{cases} P_i = x_i P \\ P_i V = n_i RT \end{cases}$$

eq. ni a cui risponde una miscela di gas ideali

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 159 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 161 di 346

$$c\mu^\circ_{T,C} + d\mu^\circ_{T,D} - a\mu^\circ_{T,A} - b\mu^\circ_{T,B} = -RT\{$$

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

→ applico: $\ln x + \ln y - \ln z = \ln \frac{xy}{z}$

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

→ se lo riscrivo come $\Sigma_i \nu_i \mu_i$

$$\underbrace{c\mu^\circ_{T,C} + d\mu^\circ_{T,D} - a\mu^\circ_{T,A} - b\mu^\circ_{T,B}}$$

$$\underbrace{\Sigma_i \nu_i \mu^\circ_{T,i}}_{\Delta_r G^\circ_T} = -RT \ln\left[\Pi_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i}\right]$$

per una REAZIONE GENERICA

$\Delta_r G^\circ_T$ → calcolabile da tabella

PRODUTTORIA (anziché la sommatoria)

$$\frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b} = K^\circ_P$$

COSTANTE di EQUILIBRIO

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K^\circ_P} \Rightarrow \boxed{K^\circ_P = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right\}}$$

→ dal $\Delta_r G^\circ_T$ di reazione posso conoscere K°_P

→ K°_P è funz. di T

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 161 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 163 di 346

$K_p = P^{\sum_i \nu_i} K_x$

K_x → funz. di P e T

vedi pag 181

$K_p^\circ > 10^5$ ⟶ verso i prodotti $\Delta_r G_T^\circ < -12\,RT$

$K_p^\circ < 10^{-5}$ verso i reagenti ⟵ $\Delta_r G_T^\circ > 12\,RT$

→ se sono in uno dei 2 casi sopra ho il consumo totale o dei reagenti o dei prodotti

$$-12 < \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} < +12$$

coesistenza reagenti e prodotti
ho tutte e quattro le specie presenti ⇒ dipende da T

$-30\ kJ/mol < \Delta_r G_T^\circ < 30\ kJ/mol$

$\downarrow$

$\approx 300\ K$

$\Delta_r G_T^\circ$ → determina evoluzione reazione

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

basso T $\quad \Delta_r G_T^\circ \approx \Delta_r H_T^\circ$

alto T $\quad \Delta_r G_T^\circ \approx -T\Delta S_r^\circ$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 163 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 165 di 346

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ_T}{RT^2}\, dT \approx \frac{\Delta_r H^\circ_T}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} =$$

→ $\Delta H = \text{cost}$ se ΔT non molto grande

$$= \frac{\Delta_r H^\circ_T}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta_r H^\circ_T > 0$$

$T \uparrow$ $K_p^\circ \uparrow$ reazione →

$$\Delta_r H^\circ_T < 0$$

$T \uparrow$ $K_p^\circ \downarrow$ reazione ←

es P, T

n_{10}, n_{20}, n_{30}

$\sum_i \nu_i A_i$ equilibrio

1. calcolare $\Delta_r G^\circ_T$, $\Delta_r G^\circ_{298}$ → trovo K_p°

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{298,i}$$

→ Van't Hoff si usa se la T di reazione è ≠ 298 K per questo uso $\Delta_f H^\circ_{T,i}$

$\Delta_f H^\circ_{298,i}$ da tabella

$$\tilde{H}^\circ_{T,i} = \tilde{H}^\circ_{298,i} + \int_{298}^{T} C_p^\circ(T)\, dT$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 165 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 167 di 346

$$P_i = P \frac{n_i}{n_1 + n_2 \ldots} = P_i\,(P, \mathfrak{Z})$$

$$K_p = \pi_i P_i^{\nu_i} = f(P, \mathfrak{Z})$$

$$\Downarrow$$

$$\mathfrak{Z}$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

→ quando sono nelle condizione di equilibrio

$K_p \xrightarrow{\text{equil.}} Q_p$: quoziente di reazione

$$Q_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

vedi pag 187

$Q_p \xrightarrow{\text{equilibrio}} K_p$

$Q_p > K_p$ ←

$Q_p < K_p$ →

es $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$

(1) (2)

$n_{1_0} = 0{,}3$ mol

$n_{2_0} = 0{,}5$ mol

$\begin{cases} T = 298\ K \\ P = 2{,}0\ atm \end{cases}$

$\Delta_f G^\circ_{298,1} = 51{,}31$ kJ/mol

se le tabelle riportano 2 cifre significative sono da prend

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 169 di 346

$\Delta_f G^\circ_2 = 51,31 \pm 0,05$ 51,36 51,26

$\Delta_f G^\circ_1 = 97,89 \pm 0,05$ 97,94 97,84

$\Delta_r G^\circ_{298} = \begin{matrix} 4,88 \\ 4,98 \end{matrix} \updownarrow 4,73$

$\begin{cases} k_p^\circ \text{ min} = 0,134 \\ k_p^\circ \text{ max} = 158 \end{cases}$ → k_p trovato compreso tra 2 estremi, incertezza minima del 10-15%

---

es stesso reazione di prima, dati iniziali ≠

$\begin{cases} n_{1_0} = 1 \text{ mol} \\ n_{2_0} = 0 \text{ mol} \end{cases}$ $\begin{cases} T = 298 \text{ K} \\ P = 1 \text{ bar} \end{cases}$

$n_1 = n_{1_0} - 1\xi = 1 - \xi$

$n_2 = n_{2_0} + 2\xi = 2\xi$

$n_t = n_1 + n_2 = 1 + \xi$

$P_1 = P \frac{n_1}{n_t} = P \frac{1-\xi}{1+\xi}$

$P_2 = P \frac{n_2}{n_t} = P \frac{2\xi}{1+\xi}$

$k_p^\circ = \frac{(P_2/P^\circ)^2}{(P_1/P^\circ)} = \frac{(P/P^\circ)^2 \frac{4\xi^2}{(1+\xi)^2}}{(P/P^\circ)\left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right)}$

$k_p^\circ = \left(\frac{P}{P^\circ}\right) \frac{4\xi^2}{1-\xi^2}$ ⇒ $\xi = \pm \sqrt{\frac{k_p^\circ}{4(P/P^\circ) + k_p^\circ}}$ → prendo soluzione > 0

⇒ $\xi = 0.189$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 169 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 171 di 346

$$\Delta\tilde{V} = \tilde{V}_{VAP} - \tilde{V}_{LIQ} \approx \tilde{V}_{VAP} = \frac{RT}{P}$$

Clausius-Clapeyron $\quad \frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2}$

$15 < T < 75°C$

$$\log_{10} P = 10{,}53 - \frac{3{,}328}{T} + 0{,}848 \log_{10} T$$

P in Torr, T in K, gas perfetto

$\Delta\tilde{H}_{ev}$ Hg @ 300 K = ?

$\ln y = \log_{10} y \cdot \ln 10$

perché se $y = 10^{\log_{10} y}$

$$\ln y = \ln\left[10^{\log_{10} y}\right] = \log_{10} y \ln 10$$

in quanto $\ln 10^{\alpha} = \alpha \ln 10$

$$\log_{10} P = \frac{\ln P}{\ln 10} \Rightarrow \ln P = \log_{10} P \ln 10$$

$$\frac{d \log_{10} P \ln 10}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT}$$

$$\frac{d\left(10{,}53 - \frac{3{,}328}{T} + 0{,}848 \log_{10} T\right) \ln 10}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2}$$

$$\Delta\tilde{H} = \frac{d\left[\left(10{,}53 - \frac{3{,}328}{T} + 0{,}848 \log_{10} T\right) 2{,}3\right]}{dT} \cdot RT^2 =$$

$$= \left[\frac{d\left(24{,}219 - \frac{7{,}6544}{T} + 1{,}95 \log_{10} T\right)}{dT}\right] RT^2 =$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 171 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 173 di 346

$$\Delta\tilde{V} = \tilde{V}_{LIQ} - \tilde{V}_{SOLIDO} = 18,02 - 19,64 = -1,62 \ cm^3/mol$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta\tilde{H}}{\Delta\tilde{V}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta\tilde{H}}{\Delta\tilde{V}} \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 - P_1}{\Delta\tilde{H}/\Delta\tilde{V}} = \frac{1 \cdot 101325}{6001,61/-1,62 \cdot 10^{-6}}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -2,73 \cdot 10^5$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 0,99997$$

se $T_1 = 273,15\ K \Rightarrow T_2 = 273,14\ K$

→ come varia ξ se nel caso della lez. dell' 14/04/2014 / 11/04/2014 (II caso) aggiungo un inerte?

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

$T = 25°C$ $\quad P = 1$ bar $\quad K_p^\circ = 0,148$

$$\begin{cases} n_{1_0} = 1 \text{ mol} \\ n_{2_0} = 0 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \xi = 0,189 \ ?$$

$n_{3_0} = 4$ mol (inerte)

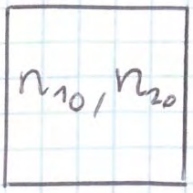
$$n_1 = n_{1_0} - \xi$$
$$n_2 = n_{2_0} + 2\xi$$
$$n_3 = n_{3_0}$$

$$n_{tot} = n_1 + n_2 + n_3 = \overset{1}{n_{1_0}} - \xi + \overset{0}{n_{2_0}} + 2\xi + \overset{4}{n_{3_0}} = 5 + \xi$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 173 di 346

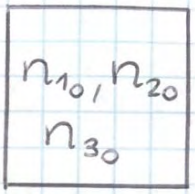
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 175 di 346

→ se aggiungo inerte a $V = cost$?



no inerte | con inerte

n_{1_0}, n_{2_0} | n_{1_0}, n_{2_0}, n_{3_0}



T, V

$PV = n_i RT$

⇒ con gas perfetti non cambia nulla sulla pressione se aggiungo inerte, la P_i non varia

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

- ESOTERMICA $\Delta_r H_T^\circ < 0$ $T \uparrow \Rightarrow K_p^\circ \downarrow \xi \downarrow$
- ENDOTERMICA $\Delta_r H_T^\circ > 0$ $T \uparrow \Rightarrow K_p^\circ \uparrow \xi \uparrow$

es $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$K_p^\circ = 0,148$ a $298\ K$

$\begin{cases} n_{1_0} = 1\ mol \\ n_{2_0} = 0 \end{cases} \Rightarrow \xi$ a $398\ K$, $1\ bar$?

	N_2O_4	NO_2	
$\Delta_f H^\circ_{298}$	9,2	33,2	kJ/mol
$\tilde{C}_p^\circ$	33	23	J/mol K

fra 25° e 125°C

$$N_2O_4 \rightarrow \tilde{H}_T^\circ = \tilde{H}^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \tilde{C}_p^\circ \, dT$$

$\Delta_f H^\circ$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 175 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 177 di 346

$K_p^\circ(398) = 52,5$

$\begin{cases} n_1 = 1-\alpha \\ n_2 = 2\alpha \end{cases}$

$K_p^\circ = \frac{P}{P^\circ} \frac{4\alpha^2/(1+\alpha)^2}{1-\alpha/1+\alpha}$

$n_{tot} = 1+\alpha$

$\alpha = 0,964$

EQUILIBRIO MOBILE

↳ equilibrio chimico reagisce ad una variazione di un parametro con una trasformazione tale da opporsi alla variazione stesso

> EFFETTO della TEMPERATURA (a P cost)

→ suppongo di avere reazione esotermica $\Delta_r H_T^\circ < 0$ in equilibrio

1) $T_1, P_1, K_{P,1}^\circ, \alpha_1$

→ aumento la T ⇒ $T_1 < T_2$ con $P = cost$

$T_1 \uparrow$ $K_P^\circ \downarrow$

$\frac{d \ln K_P^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_I^\circ}{RT^2}$

$K_{P_2} < K_{P_1} = Q_{P_1}$

$Q_P > K_{P_2}$

la frez. parziale dei prodotti > di quella dei reagenti

⇒ la reazione retrocede verso la formazione dei reag.

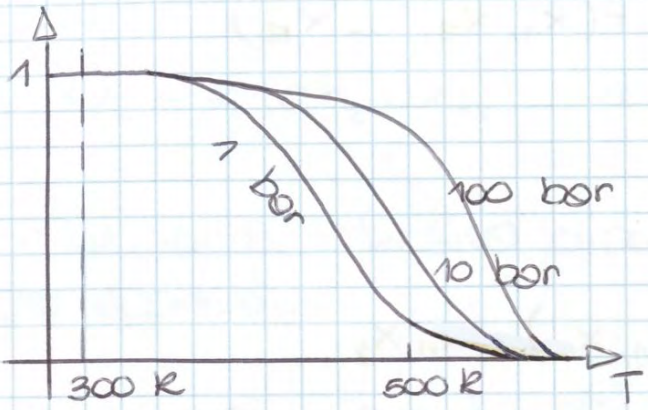
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 177 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 179 di 346

voglio 3

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ_T < 0 \\ \sum_i \nu_i < 0 \end{cases}$$

3



al crescere di T equilibrio spostato verso sx

→ per avere la reazione devo avere T basse MA a T basse la cinetica è lenta

reaz. esotermica : i) T elevate, conversione lenta
ii) T basse, cinetica lenta

→ a P più alte posso far avvenire la reazione a T alte

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 179 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 181 di 346

- una funz. estensiva è una funz. omogenea di ordine 1 es U

→ considero ora $\tilde{U}$

$$\left.\begin{aligned}\tilde{U}_I &= g(n_1, n_2, \dots n_c)\\ \tilde{U}_{II} &= g(an_1, an_2 \dots an_c)\end{aligned}\right\} \tilde{U}_I = \tilde{U}_{II}$$

- una variabile intensiva dipende da composizione non dalla quantità

$$\underbrace{g(an_1, an_2 \dots an_c)}_{\tilde{U}_{II}} = \underbrace{a^{\textcircled{0}} g(n_1, n_2 \dots n_c)}_{\tilde{U}_I}$$

(0 → ordine $\emptyset$)

VARIABILI
- ESTENSIVE ⇒ funz. omogenee ordine 1
- INTENSIVE ⇒ // // // $\emptyset$

TEOREMA di EULERO $(q=1)$

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

$$\frac{\partial}{\partial a}\left[f(\underset{\textcircled{1}}{ax_1, ax_2, \dots ax_k})\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial a}\left[a \cdot f(\underset{\textcircled{2}}{x_1, x_2, \dots x_k})\right] \qquad \forall a \geq 0$$

$$\textcircled{1}\ \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots ax_k)}{\partial(ax_1)} \cdot \frac{\partial(ax_1)}{\partial a}_{\triangleright = x_1} + \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots ax_k)}{\partial(ax_2)} \cdot \frac{\partial(ax_2)}{\partial a}_{= x_2} +$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 181 di 346

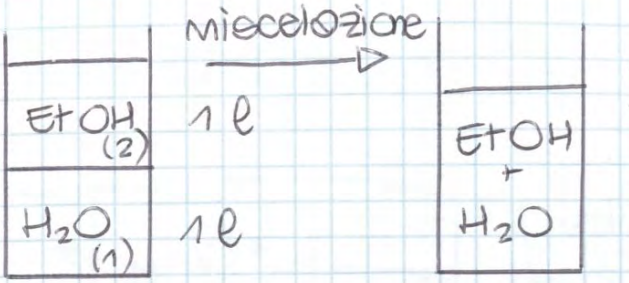
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 183 di 346

delle sue variabili, di ordine 1 è una funz. omogenea di ordine $\emptyset$

↓

funz. estensiva su n° moli mi dà funz. intensiva

es



segregato

$H_2O \approx$ alcool

T, P cost

misceleto

con miscelazione ho diminuzione volume

↓

PROPRIETÀ ESTENSIVA

VALUTARE PROPRIETÀ MISCELA vedi pag 264

y $V, H, U, S, A, G, C_p, C_v$ y = proprietà estensiva

grandezza parziale molare

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

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

→ ∀ grandezza estensiva è una funz. omogenea di ordine 1 rispetto alle moli

$$y(T, P, n_1, n_2, \dots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \frac{\partial y(T, P, n_1, n_2, \dots n_c)}{\partial n_i}$$

$$y = \sum_{i=1}^{c} n_i \bar{y}_i$$

⇒ SISTEMA MISCELATO: $y = \sum_i n_i \bar{y}_i$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 183 di 346

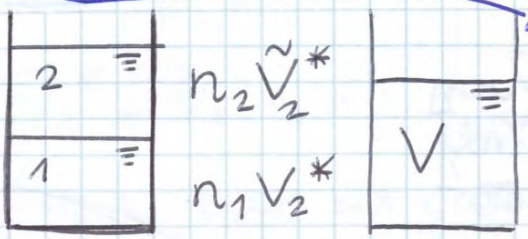
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 185 di 346

P, T

$\Psi = n_1 \tilde{\Psi}_1^*(P,T) + n_2 \tilde{\Psi}_2^*(P,T) \dots$ → grandezza estensiva

→ $\tilde{\Psi}^*$ = somma delle proprietà dei componenti puri

es $V = n_1 \tilde{V}_1^*(P,T) + n_2 \tilde{V}_2^*(P,T)$



→ il volume della miscela sarebbe più piccolo rispetto alla somma dei volumi delle sostanze segregate

→ se il sistema è miscelato voluto il volume sfruttando il th. di Eulero

$$\Psi = n_1 \bar{\Psi}_1(P,T,n_1,n_2) + n_2 \bar{\Psi}_2(P,T,n_2,n_2) \dots +$$

$$\bar{\Psi}_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} = \begin{cases} \bar{\Psi}(P,T,n_1,n_2,\dots n_c) \\ \bar{\Psi}(P,T,x_1,x_2,\dots x_c) \end{cases}$$

→ variazione delle proprietà in seguito alla miscelazione

$$\Delta\Psi_{mix} = \Psi - \Psi^* = \sum_{i=1}^{c} n_i \bar{\Psi}_i - \sum_{i=1}^{c} n_i \tilde{\Psi}_i^* = \sum_{i=1}^{c} n_i (\bar{\Psi}_i - \tilde{\Psi}_i^*)$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 185 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 187 di 346

$\Delta_{mix} V = V - V^*$ vedi pag 267

$V^* = n_1 \tilde{V}_1^* + n_2 \tilde{V}_2^*$

$\tilde{V}_1^* = V(n_1 = 1 \text{ mol}, n_2 = 0 \text{ mol}) =$

$= \underbrace{n_1}_{=1} \bar{V}_1 \Big|_{x_1=1} + \underbrace{n_2}_{=0} \bar{V}_2$

$\Rightarrow \tilde{V}_1^* = \bar{V}_1 \big|_{x_1=1}$

↳ lo leggo sul grafico 1

il volume molare del componente 1 puro è il volume parziale del componente quando la frazione molare è = 0

$\tilde{V}_2^*$

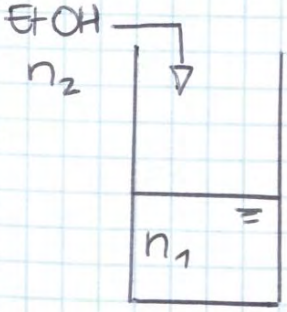
↳ lo // // // 2

$V^* = \underset{3,87}{n_1} \underset{18,0}{\tilde{V}_1^*} + \underset{0,514}{n_2} \underset{58,0}{\tilde{V}_2^*} = 99,5 \text{ cm}^3$

$\Delta_{mix} V = V - V^* = 96,6 - 99,5 = -2,9 \text{ cm}^3$

→ voglio valutare volume parziale molare dell'etanolo in un cilindro contenente $n_1 = 1$ mol H_2O a cui si aggiunge n_2 moli di etanolo con aggiunta crescente di etanolo

↳ aumento volume

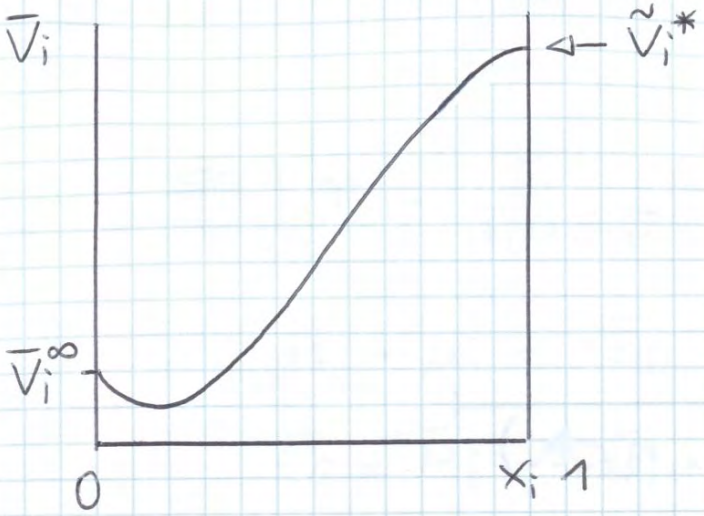


T, P cost

$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 187 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 189 di 346



vedi pag 268

$$\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

→ grandezza estensiva parziale molare funz. di T e P le ottengo derivando rispetto al n° di moli la grandezza estensiva corrispondente

$$\bar{C}_P = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

→ la più importante è G

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

→ posso prendere le relazioni ottenute per le variabili estensive anche per quelle intensive

$G = H - TS$

$H(T,P,n_1,n_2\ldots)$

$S(T,P,n_1,n_2\ldots)$

$G(T,P,n_1,n_2\ldots)$

Vedi pag 269

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 189 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 191 di 346

$\mu_i \Rightarrow \bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_k}$ vedi pag 270

$\bar{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_k}$

$\bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i$

$\bar{U}_i = \bar{H}_i - P\bar{V}_i$

$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$

MISCELA di GAS IDEALI

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

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

$\bar{V}_i = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{RT}{P} = \tilde{V}_i^*$

VOLUME PARZIALE e // MOLARE in un GAS IDEALE COINCIDONO

Vedi pag 266

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

$= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P \cdot \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots}}{P^\circ}$

$\frac{\partial \mu_i}{\partial P}$

$\bar{V}_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P} + \frac{\partial}{\partial P} RT \left[\ln \frac{P \frac{n_i}{n_1 + n_2 +}}{P^\circ}\right] =$

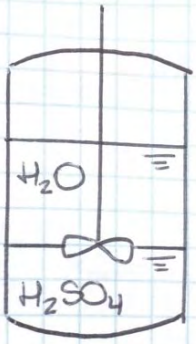
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 191 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 193 di 346

ESERCIZIO

(1) 3 mol H_2O

1 mol H_2SO_4



$P = 1$ bar

$T = 0°C$

$q = ?$

$$\begin{cases} M_{H_2O} = 18{,}02 \ g/mol \\ M_{H_2SO_4} = 98{,}08 \ // \end{cases}$$

$$q = H_f - H_i = H(T,P) - H^*(T,P) = \Delta_{mix} H$$

$$m_{H_2O} = 18{,}02 \cdot 3 = 0{,}054 \ kg$$

$$m_{H_2SO_4} = 98{,}08 \cdot 1 = 0{,}098 \ kg$$

$$W_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{H_2O} + m_{H_2SO_4}} = 0{,}645$$

$$H_i = m_{H_2SO_4} \hat{H}^*_{H_2SO_4} + m_{H_2O} \hat{H}^*_{H_2O}$$

($\hat{H}^*_{H_2SO_4}$ a $0°C$; $\hat{H}^*_{H_2O}$ a $0°C$)

$$\hat{H}^*_{in} \begin{cases} \hat{H}^*_{H_2O}(0°C) = 0 \ kJ/kg \\ \hat{H}^*_{H_2SO_4}(0°C) = 0 \ // \ // \end{cases}$$ da tab 6.1-1

$$H_f = (m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}) \hat{H}_{soluzione}$$

$$\hat{H}_{soluz} = (0°C, 64{,}5\% \text{ acido}) = -335 \ kJ/kg$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 193 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 195 di 346

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

$$dG = \sum_i d(\mu_i n_i) = \sum_i (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i)$$

② $dG = \sum_i \mu_i dn_i + \underbrace{\sum_i n_i d\mu_i}_{0}$ affinché valga questa 2ª espressione di dG

$\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = 0}$ a T, P cost

GIBBS- DUHEN

→ se usassi il volume

$$\left.\begin{array}{l} \sum_i n_i d\bar{V}_i = 0 \\ \bar{V}_A(x_A) \end{array}\right\} \Rightarrow \bar{V}_B(x_B) \quad T,P \text{ cost}$$

→ data una miscela binaria se conosco una grandezza parziale di un componente ⇒ conosco anche quella dell'altro

$$\underbrace{\frac{n_A}{n_A+n_B}}_{x_A} d\bar{V}_A + \underbrace{\frac{n_B}{n_A+n_B}}_{x_B = 1-x_A} d\bar{V}_B = 0$$

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

$$dV_B = -\frac{x_A}{1-x_A}\frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A \Rightarrow \int_{x_A=0}^{x_A=x_A^*} dV_B = \int_{x_A=0}^{x_A=x_A^*} -\frac{x_A}{1-x_A}\frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A$$

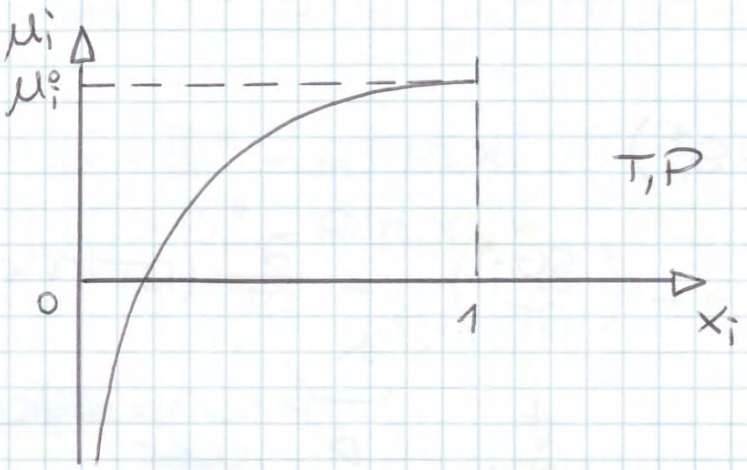
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 195 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 197 di 346

* stato standard (per i liquidi e solidi):
  > componente puro
  > T, P miscela

→ PROPRIETÀ:

$\mu_i^\circ = \tilde{G}_i^*$ → indico che è una sostanza pura



vedi pag 277

$x_i \to 0 \Rightarrow \mu_i \to -\infty$
$x_i \to +\infty \Rightarrow \mu_i \to +\infty$
$x_i \to 1 \Rightarrow \mu_i \to \mu_i^*$

→ VARIAZIONE delle PROPRIETÀ della MISCELA a seguito della MISCELAZIONE

ENERGIA LIBERA di GIBBS

$$\Delta_{mix}\Psi = \sum_i n_i (\Psi_i - \tilde{\Psi}_i^*)$$

$$\Delta_{mix} G = \sum_i n_i (\bar{G}_i - \tilde{G}_i^*)$$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \tilde{G}_i^* + RT \ln x_i$$ sostituisco

$$\Delta_{mix} G = \sum_i n_i (\tilde{G}_i^* + RT \ln x_i - \tilde{G}_i^*) =$$

$$= \sum_i n_i (RT \ln x_i)$$

$$\boxed{\Delta_{mix} G = RT \sum_i n_i \ln x_i}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 197 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 199 di 346

$$\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i = \tilde{G}_i^* + RT\ln x_i + T\tilde{S}_i^* - RT\ln x_i$$
$$= \tilde{G}_i^* + T\tilde{S}_i^* = \tilde{H}_i^*$$

- non c'è differenza tra entalpia parziale e molare per le miscele ideali

$$\Delta_{mix} H = \sum_i n_i (\tilde{H}_i^* - \tilde{H}_i^*) = 0$$

$$\begin{cases} \bar{G}_i = \tilde{G}_i^* + RT\ln x_i \\ \bar{S}_i = \tilde{S}_i^* - R\ln x_i \end{cases} \qquad \bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$$

VOLUME

$$\Delta_{mix} V = \sum_i n_i (\bar{V}_i - \tilde{V}_i^*)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \tilde{G}_i^*}{\partial P}\right)_{T,n_j} + \frac{\partial}{\partial P}(RT\ln x_i) = \tilde{V}_i^*$$
($\frac{\partial}{\partial P}(RT\ln x_i) = 0$)

$$\bar{V}_i = \tilde{V}_i^*$$

$$\Delta_{mix} V = \sum_i n_i (\tilde{V}_i^* - \tilde{V}_i^*) = 0$$

ENERGIA INTERNA

$$\Delta_{mix} U = \sum_i n_i (\bar{U}_i - \tilde{U}_i^*)$$

$$\bar{U}_i = \bar{H}_i - P\bar{V}_i = \tilde{H}_i^* - P\tilde{V}_i^* = \tilde{U}_i^*$$
($\bar{H}_i = \tilde{H}_i^*$, $\bar{V}_i = \tilde{V}_i^*$)

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 199 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 201 di 346

→ è necessario che le energie di interazione intermolecolare siano le stesse

es benzene - toluene
esano - eptano
Miscele di freon
bromoetano - cloroetano

} poche miscele ideali

OSSERVAZIONE:

Miscela binaria (= 2 componenti)

$$\Delta_{Mix}\tilde{G} = \frac{\Delta G_{Mix}}{n_1+n_2} = RT\left(\underbrace{\frac{n_1}{n_1+n_2}}_{x_1}\ln x_1 + \underbrace{\frac{n_2}{n_1+n_2}}_{x_2}\ln x_2\right)$$

$$\Delta_{Mix}\tilde{G} = RT\left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right) =$$

$$= RT\left(x_1 \ln x_1 + (1-x_1)\ln(1-x_1)\right)$$

$$\Delta_{Mix}\tilde{S} = -R\left(x_1 \ln x_1 + (1-x_1)\ln(1-x_1)\right)$$

$$\Delta_{Mix}\tilde{H} = 0$$

$$\Delta_{Mix}\tilde{G} = \Delta_{Mix}\tilde{H} - T\Delta_{Mix}\tilde{S}$$

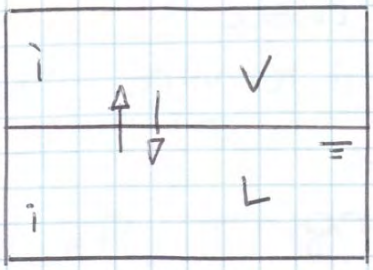
↳ dipende solo da $\Delta_{Mix}\tilde{S}$ poiché $\Delta_{Mix}\tilde{H}$ è costante

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 201 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 203 di 346

$$\mu_i^{0,V}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} = \mu_i^{0,L}(T,P) + RT \ln x_i^L$$

MISCELA (CONDIZ. EQ.)



1 solo componente

$T \rightarrow P_{V_i}$

L ▷ fissato

$$\left.\begin{aligned} \mu_i^V &= \mu_i^{0,V}(T) + RT \ln \frac{P_{V_i}}{P^0} \\ \mu_i^L &= \mu_i^{0,L}(T, P_{V_i}) \end{aligned}\right\} \text{CONDIZIONE di EQUILIBRIO: } \mu_i^V = \mu_i^L$$

$$\mu_i^{0,V}(T) + RT \ln \frac{P_{V_i}}{P^0} = \mu_i^{0,L}(T, P_{V_i})$$

MONOCOMPONENTE (CONDIZ. EQ.)

→ sottraggo

Vedi pag 280

$$RT \ln \frac{P_i}{P_{V_i}} = RT \ln x_i^L + \frac{1}{RT}\left(\mu_i^{0,L}(T,P) - \mu_i^{0,L}(T,P_{V_i})\right)$$

$$\frac{P_i}{P_{V_i}} = x_i \exp\left\{\frac{1}{RT}\underbrace{\left(\mu_i^{0,L}(T,P) - \mu_i^{0,L}(T,P_{V_i})\right)}_{\circledast}\right\}$$

$$\Delta\mu^{0,L} = \tilde{G}_i^{*}(T,P) - \tilde{G}_i^{*}(T,P_{V_i}) = \int_{P_{V_i}}^{P} \left(\frac{\partial \tilde{G}_i^{*}}{\partial P}\right)_T dP =$$

$$= \int_{P_{V_i}}^{P} \tilde{V}_i^{*L} dP$$

mi riferisco al liquido

$$\circledast \quad \int_{P_{V_i}}^{P} \tilde{V}_i^{*L} dP$$

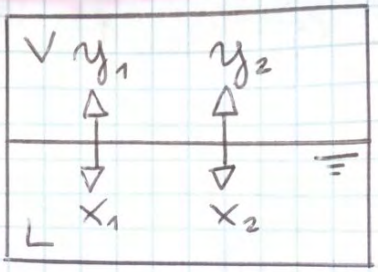
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 203 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 205 di 346

$$v = c + f - \varphi$$

$$2 + 2 - 2 = 2$$

T, P



$$\begin{cases} P_{y_1} = P_{V_1}(T)\, x_1 \\ P_{y_2} = P_{V_2}(T)\, x_2 \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

$$P_{y_1} = P_{V_1} x_1$$

$$P \cdot (1 - y_1) = P_{V_2}(1 - x_1) \quad +$$

$$P = P_{V_1} x_1 + P_{V_2}(1 - x_1)$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{P - P_{V_2}}{P_{V_1} - P_{V_2}}$$

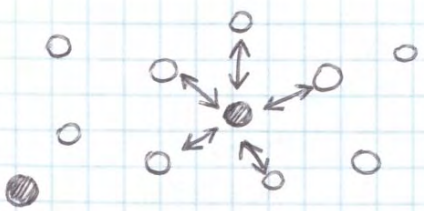
$$y = \frac{P_{V_1}}{P} x_1$$

2/05/2014

SOLUZIONI DILUITE

vedi pag 282

↳ una specie viene molto diluita rispetto al solvente, sempre soluzioni ideali



molecola di soluto non reagisce con altre molecole simili ma solo con il solvente

- tutte le volte che ho una soluzione in cui $x_{solv} \to 1$

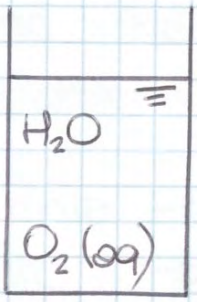
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 205 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 207 di 346

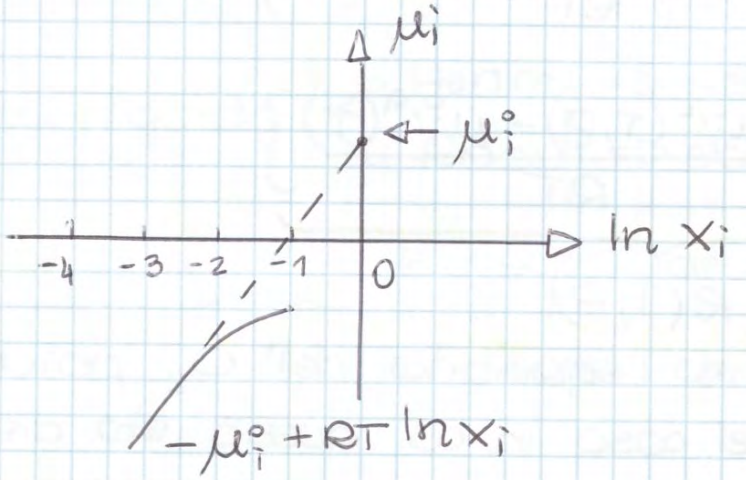
sistemo, con proprietà estrapolate da condizione di diluizione infinita

- le soluz. che ha senso studiare come i. d. sono gas sciolti in liquido ma anche solidi (es zucchero in H_2O)

es O_2 sciolto in H_2O

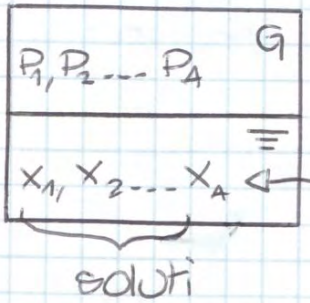


$T = 20°C$
$P = 1$ bar



vedi fig. 9.20 pag 284

- sistemi idealmente diluiti all'equilibrio:



Miscela gas ideali

← solvente

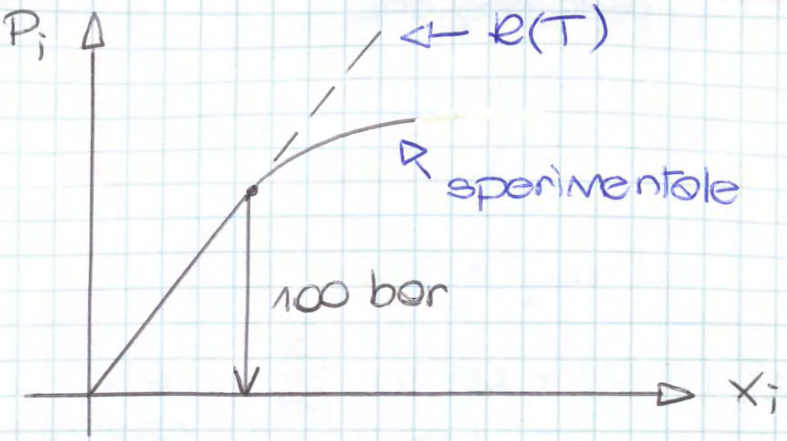
Miscela idealmente diluito

soluto i

$\mu_i^G = \mu_i^{\circ,G} + RT \ln P_i/P^\circ$ (gas)

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 207 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 209 di 346



$T = cost$

- in una miscela i.d. il solvente A segue la stessa legge delle miscele ideali

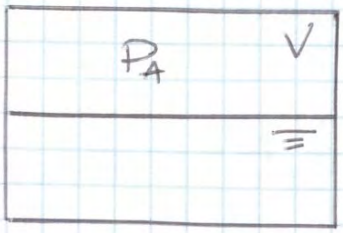
{ solvente → legge miscele ideali – legge di Raoult
{ soluto → legge di Henry

gas-liquido → Henry ⇒ soluto
→ Raoult ⇒ solvente

liquido-liquido → miscela ideale
→ miscela idealmente diluita

- SOLUZIONE = MISCELA MONOFASICA OMOGENEA

solido-liquido ?



$T = cost$

se in un liquido aggiungiamo un soluto solido ne diminuiamo la tensione di vapore

$P_A = x_A P_{V_A}$

vedi pag 285

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 209 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 211 di 346

→ come valutare la fugacità

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

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

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{\tilde{V}}{RT}(P,T)$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln f = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\tilde{V}}{RT} dP$$

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V} dP$$

(P_2, T)

(P_1, T)

GAS REALE

→ sostituisco : $\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$

$$\tilde{V}_{ig} = \left(\frac{\partial \tilde{G}_{ig}}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\mu^\circ(T) + RT \ln P - RT \ln P^\circ\right)\right]_T =$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T = \frac{\tilde{V}_{ig}}{RT}$$

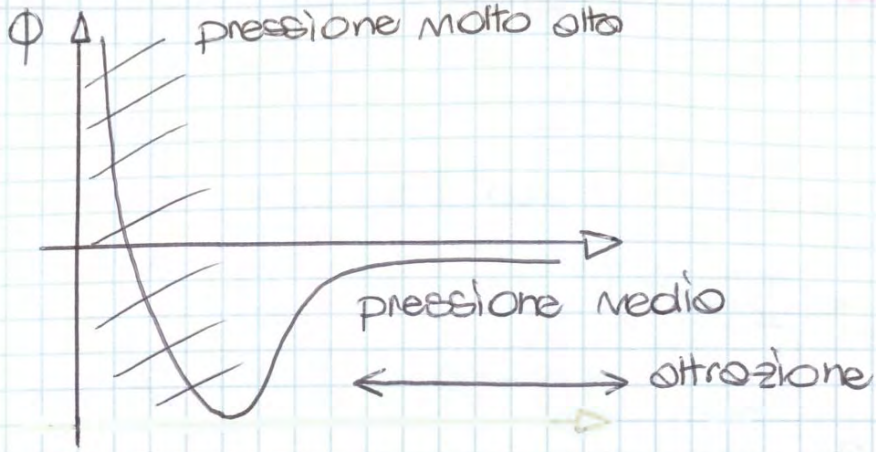
$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln P = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}_{ig} dP = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

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

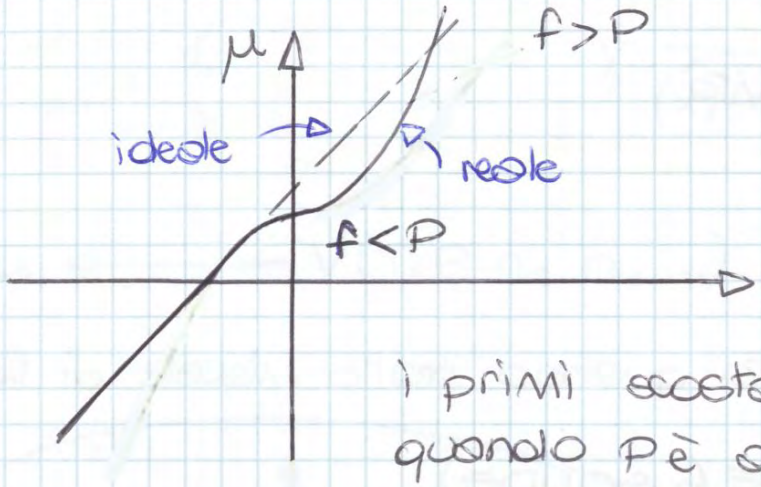
GAS IDEALE

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 211 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 213 di 346



$\Phi = \frac{f}{P}$ coeff. fugacità



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

i primi scostamenti sono < 0
quando P è alta invece sono > 0

MISCELA di GAS vedi pag. 321

$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{P^\circ}$ $= a_i$ $\Rightarrow f_i = a_i \cdot 1\,bar = a_i \cdot P^\circ$ REALE

↳ componente puro con comp. ideale a T miscela e P°

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

$\ln \frac{f_i}{P_i} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P}\right) dP$ ← pressione totale

↑ pressione parziale

per $P \to 0$ $\mu_i \to \mu_i^{id}$, $f_i \to P_i$

$\Phi_i = \frac{f_i}{P_i}$

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

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 213 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 215 di 346

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

$\downarrow$ $\downarrow$ $x_i \to 1$

$$\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln a_i \Big|_{x_i \to 1}$$

$$\lim_{x_i \to 1} a_i = 1 \qquad a_i = \gamma_i x_i$$

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_i x_i = 1 \qquad \gamma_i \xrightarrow[(x_i \to 1)]{} 1$$

$a_i \longleftarrow V(T, P, n_1, n_2 \ldots)$

non posso usare l'eq.ne di stato volumetrica per ricavare a_i perché $\nexists$ un'eq.ne di stato per i liquidi

$\to$ METODO EMPIRICO

$$G^{ex} = G - G^{(i)} = \sum_i n_i \bar{G}_i - \sum_i n_i \bar{G}_i^{(i)} = \quad \text{vedi pag 297}$$

$$= \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^{(i)}) =$$

$$= \sum_i n_i [\mu_i^\circ + RT \ln a_i - \mu_i^\circ - RT \ln x_i] =$$

$$= RT \sum_i n_i \ln \frac{a_i}{x_i}$$

$$G^{ex} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i$$

$\to$ trovo modello che dia G^{ex} come funz. di $T, P, n_1, n_2 \ldots$

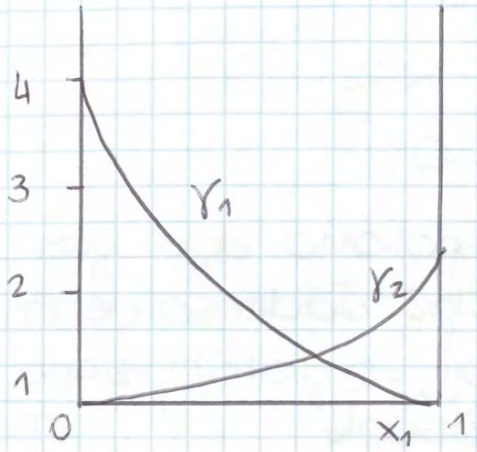
$$\left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 215 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 217 di 346

con $\alpha_1 = A + 3B$ $\quad \beta_1 = -4B$

$\alpha_2 = A - 3B$ $\quad \beta_2 = 4B$



→ MODELLI CORRELATIVI ⇒ correlano dati sperimentali

Vedi fig 10.6 pag 306

da i valori sperimentali si ri
scono a stimare alcuni valor
di γ e si può pensare di
interpretarli con la relazione

$$RT \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

trovando i valori di A che
meglio approssimano γ

→ MODELLI PREDITTIVI ⇒ soluzioni regolari – Hildebrand

$$\alpha = \frac{\tilde{V}_1^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

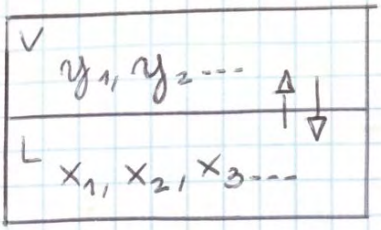
$$\beta = \frac{\tilde{V}_2^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 217 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 219 di 346

EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPORE

5/05/2014



T, P imposti

composizione all'equilibrio?

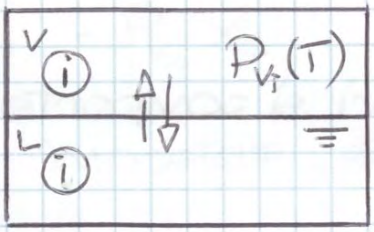
$$\mu_i^V = \mu_i^L \qquad i = 1, 2, 3 \dots$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L} + RT \ln a_i$$

$$\mu_i^{0,L} + RT \ln a_i = \mu_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

EQUILIBRIO MISCELA



solo componente i

T imposto $\Rightarrow P = P_{V_i}(T)$

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i^* (P_{V_i}(T))}{P^0}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L} (T, P_{V_i})$$

$$\mu_i^{0,L} (T, P_{V_i}) = \mu_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i^* (P_{V_i}(T))}{P^0}$$

EQUILIBRIO MISCELA MONOCOMP

$$\mu_i^{0,L}(P) - \mu_i^{0,L}(P_{V_i}) + RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i(P, T, x_i)}{f_i^*(P_{V_i}, T)}$$

$$\int_{P_{V_i}(T)}^{P} \tilde{V}_{L_i} \, dP$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 219 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 221 di 346

$$P y_i = x_i P_{V_i}(T)$$

$$\begin{cases} V \text{ ideale} \\ L \text{ ideale} \\ P < 20 \text{ bar} \end{cases}$$

$$P y_i = \gamma_i x_i P_{V_i}(T)$$

$$\begin{cases} V \text{ ideale} \\ L \text{ reale} \\ P < 20 \text{ bar} \end{cases} \Rightarrow \text{aggiungo } \gamma_i$$

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^*(P_{V_i}(T))$$

$$\begin{cases} V \text{ reale} \\ L \text{ reale} \\ P < 20 \text{ bar} \end{cases} \Rightarrow \text{aggiungo } \gamma_i,\ f_i \text{ e } f_i^*$$

SISTEMI IDEALI (RAOULT)-2 COMPONENTI

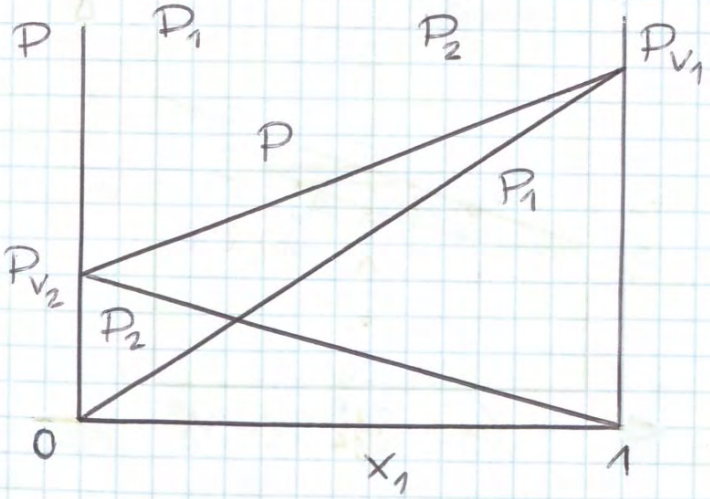
$$\begin{cases} P y_1 = P_{V_1} x_1 \\ P y_2 = P_{V_2} x_2 \end{cases}$$

vedi pag 362-363

T, x_1 impostate $\Rightarrow P, y_1$

$$P y_1 + P y_2 = P$$

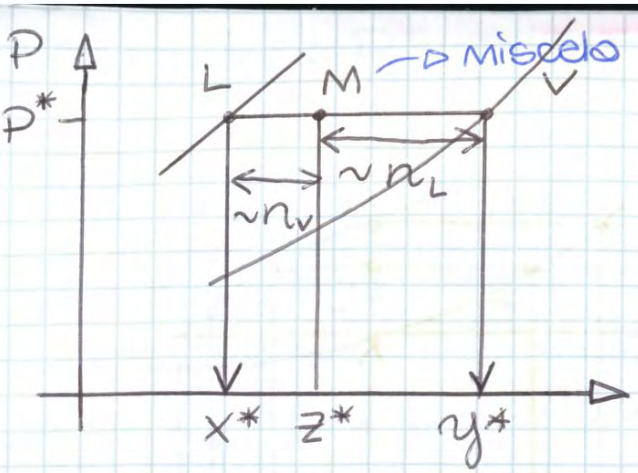
$$P = \underbrace{P_{V_1} x_1}_{P_1} + \underbrace{P_{V_2}(1 - x_1)}_{P_2}$$



T fissata

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 221 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 223 di 346



$$\frac{n_L}{n_L+n_V} = \frac{MV}{LM+MV} = \frac{MV}{LV}$$

$$\frac{n_V}{n_L+n_V} = \frac{LM}{LV}$$

(REGOLA della LEVA)

Vedi pag. 365

$$n_L x_1^* + n_V y_1^* = \underbrace{n_M}_{n_L+n_V} z_1^*$$

$$n_V(y_1^* - z_1^*) = n_L(z_1^* - x_1^*)$$

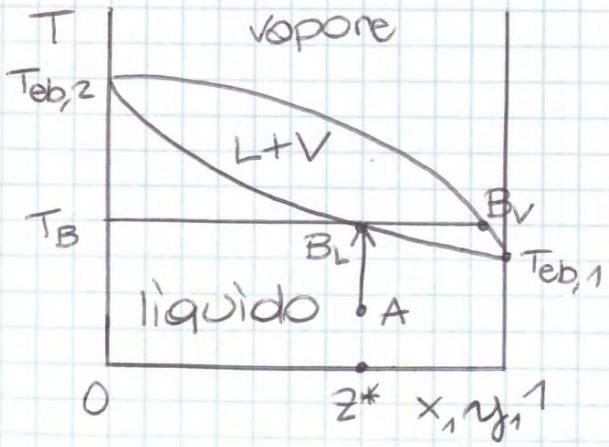
$$\frac{y_1^* - z_1^*}{z_1^* - x_1^*} = \frac{n_L}{n_V}$$

$n_L \sim y_1^* - z_1^*$

$n_V \sim z_1^* - x_1^*$

DIAGRAMMI A P FISSATA

Vedi pag 367



P fissata

vapore → T elevata

liquido → T bassa

zona bifasica

- dove la T di vapore è maggiore la P di vapore è minore quindi si inverte la pendenza rispetto a i grafi ci precedenti

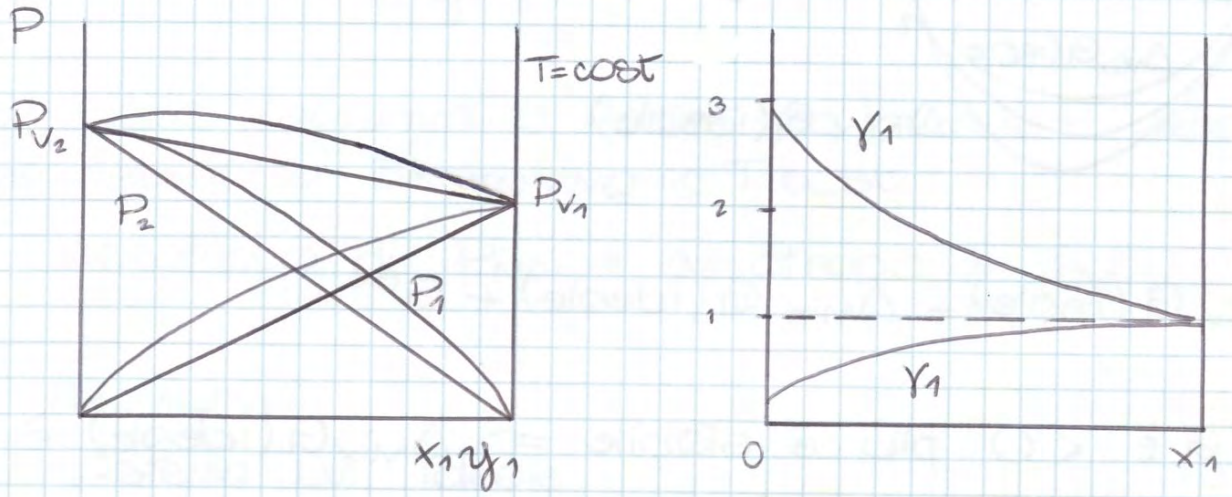
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 223 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 225 di 346

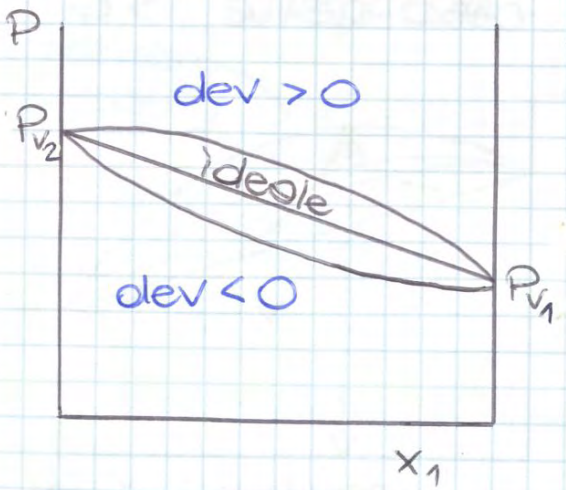
$$\begin{cases} P y_1 = \gamma_1 x_1 P_{V_1} \\ P y_2 = \gamma_2 x_2 P_{V_2} \end{cases}$$

ideale $\begin{cases} P_1 = y_1 P = x_1 P_{V_1} \end{cases}$

reale $\begin{cases} P_1 = y_1 P = \gamma_1 x_1 P_{V_1} \end{cases}$



deviazione >0 $\Rightarrow \gamma > 1$
dall'idealità



T=cost

dev >0 $\Rightarrow$ P equilibrio $>$ P ideale

dev <0 $\Rightarrow$ P equilibrio $<$ P ideale

STABILITÀ dev <0 $\ll$ ideale $\ll$ dev >0

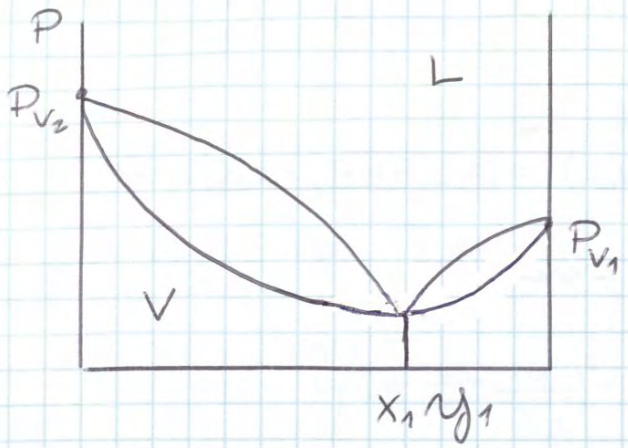
$$G^{ex} = G_{\substack{mix \\ reale}} - G_{\substack{mix \\ ideale}} = \Delta_{mix} G - \Delta_{mix} G^{(i)}$$

$$\tilde{G}^{ex} = A x_1 x_2$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 225 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 227 di 346

CASO REALE < 0



T = cost

- se faccio diagramma a P cost ho inversione della forma rispetto a diagramma a T cost

es azeotropo di P_{MAX} = azeotropo di T_{MIN}

(1) P = 1 atm

sistema LV ideale

benzene (1)

toluene (2)

$$\ln P_{V_1} = 15,9008 - \frac{2788,506}{T - 52,36} \Rightarrow P_{V_1} = e^{15,9008 - \dots}$$

$$\ln P_{V_2} = 16,017 - \frac{3106,056}{T - 53,76} \Rightarrow P_{V_2} = e^{16,017 - \dots}$$

P_{V_i} in mmHg

T in K

diagramma di stato ?

$P_{V_1}(T) = P \Rightarrow T_{eb,1}$

$P_{V_2}(T) = P \Rightarrow T_{eb,2}$

$P = P_{V_1} x_1 + P_{V_2}(1 - x_1)$

$$760 = e^{15,9008 - \frac{2788,506}{T - 52,36}} \quad ; \quad 760 = e^{16,017 - \frac{3106,056}{T - 53,76}}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 227 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 229 di 346

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha}{\beta}\frac{x_1}{x_2}\right]^2} \quad ; \quad \ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta}{\alpha}\frac{x_2}{x_1}\right]^2}$$

$$P y_i = \gamma_i x_i P_{V_i}$$

$$x_1 = 0{,}3 \Rightarrow x_2 = 0{,}7$$

$$\gamma_1 = \exp\left\{\frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha}{\beta}\frac{x_1}{x_2}\right)^2}\right\} = 2{,}325$$

$$\gamma_2 = \exp\left\{\frac{\beta}{\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\frac{x_2}{x_1}\right)^2}\right\} = 1{,}205$$

$$y_1 P = P_1 = \gamma_1 x_1 P_{V_1} = 2{,}325 \cdot 0{,}3 \cdot 0{,}63 = 0{,}439 \text{ bar}$$

$$y_2 P = P_2 = \gamma_2 x_2 P_{V_2} = 1{,}205 \cdot 0{,}7 \cdot 0{,}40 = 0{,}337 \text{ bar}$$

$$P = P_1 + P_2 = 0{,}439 + 0{,}337 = 0{,}776 \text{ bar}$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = 0{,}56$$

(3) composizione equilibrio?

correzione in data 21/05/2014

$P = 4$ bar

$T = 450$ K

sistema chiuso

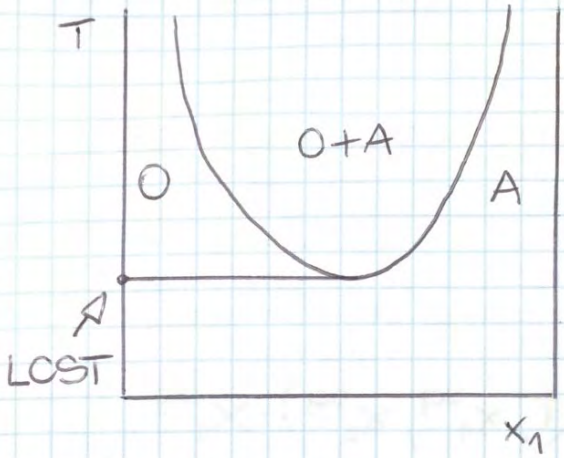
inizio: 1 mol N_2, 3 mol H_2

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

	$\Delta_f H^\circ_{298}$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ_{298}$	S°_{298}	C_p°
$N_{2(g)}$	0	0	191,61	29,12
$NH_{3(g)}$	−46,11	−16,45	192,45	35,0
H_2	0	0	130,68	28,82

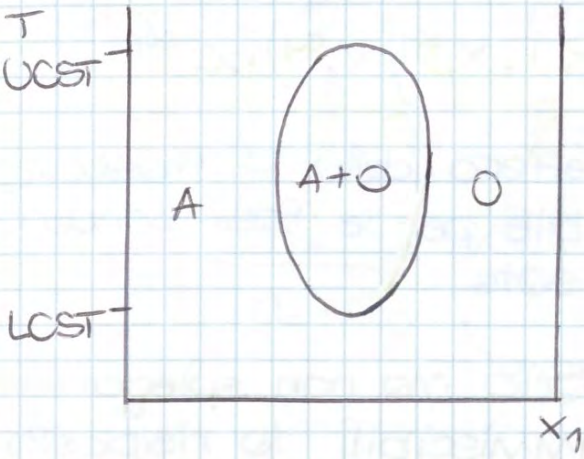
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 229 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 231 di 346



LCST: Lower Critical Solution Temperature

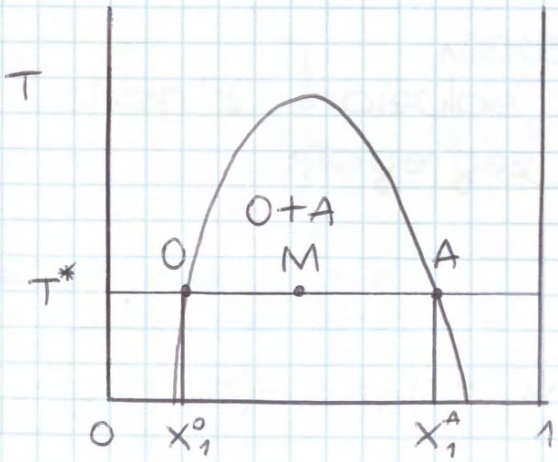
per alcuni tipi di liquidi al decrescere della T aumenta la miscibilità

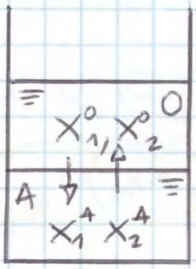


es H_2O + nicotina

vedi pag 371

→ effetto T in tutti questi casi





→ EQUILIBRIO

$$\mu_i^{or} = \mu_i^{eq} \qquad i = 1,2$$

$$\mu_i^{0,or} + RT \ln a_i^{or} = \mu_i^{0,eq} + RT \ln a_i^{eq}$$

lo stato standard del componente non dipende dallo stato in cui si trova

↳ componente i puro alla T della miscela

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 231 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 233 di 346

$$x_{M_1} = \underbrace{\frac{n_A}{n_A+n_B}}_{\Phi_A} x_{A_1} + \underbrace{\frac{n_B}{n_A+n_B}}_{1-\Phi_A} x_{B_1}$$

$$\tilde{G}_M = \overbrace{\frac{n_A}{n_A+n_B}}\,\tilde{G}_A + \overbrace{\frac{n_B}{n_A+n_B}}\,\tilde{G}_B$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{M_1} = \Phi_A x_{A_1} + (1-\Phi_A) x_{B_1} \\ \tilde{G}_M = \Phi_A \tilde{G}_A + (1-\Phi_A)\tilde{G}_B \end{cases}$$

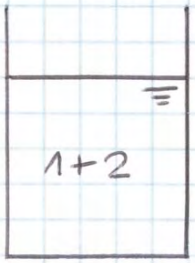
eq.ne parametrico di una retta

$$\Phi_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$$

- $\Phi_A = 0 \Rightarrow$ sono in B
- $\Phi_A = 1 \Rightarrow$ sono in A
- altri punti

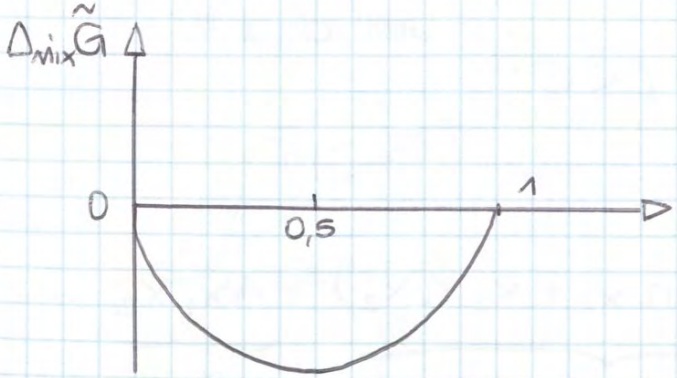
- in caso di SISTEMA SEGREGATO l'en. libera media si trova sulla retta che congiunge i punti dei 2 sistemi

es



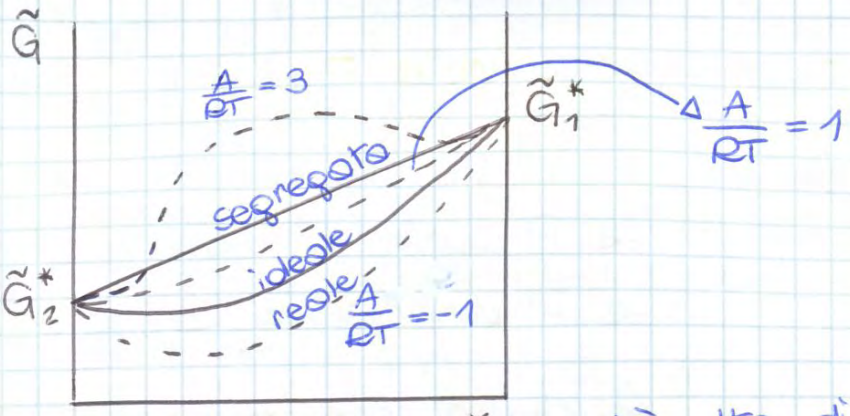
MISCELA

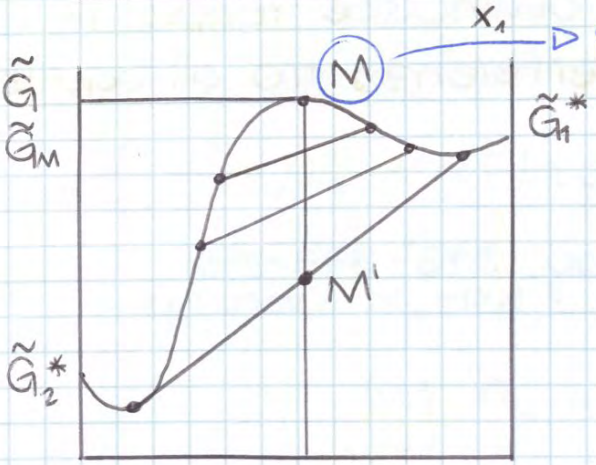
$$\tilde{G} = \underbrace{x_1 \tilde{G}_1^* + x_2 \tilde{G}_2^*}_{\tilde{G}^*} + \underbrace{RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{\Delta_{mix}\tilde{G}\ \text{miscela ideale}}$$



© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 233 di 346

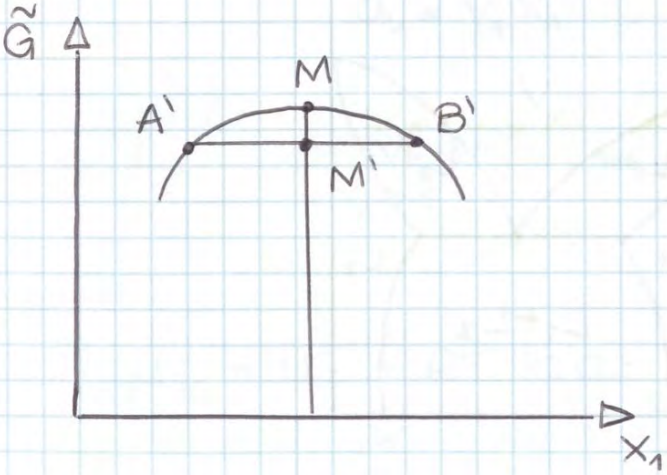
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 235 di 346



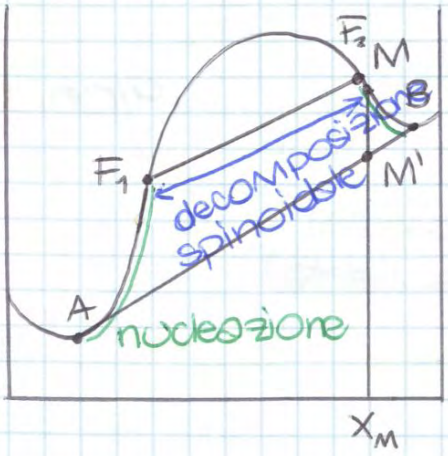


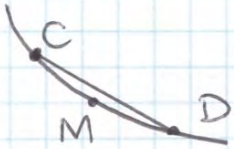
la miscela tende a separarsi nelle forme con energia libera più bassa data dalla congiungente dei due punti più bassi* per questo in alcuni sistemi non ho miscelazione!

* in questo caso, in realtà prendo i punti con stessa tangenza



in M ho max energia libera, > rispetto a qualsiasi smiscelamento





all'interno dei punti di flesso smiscelamento spontaneo altrimenti occorre vincere una barriera energetica

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 235 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 237 di 346

i) $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ i puro nello stato di aggregazione del sistema con proprietà estrapolate T, P sistema

→ se la soluz. non è idealmente diluita modifico parametri

A) $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$

$\downarrow x_A \to 1$ $\nwarrow \gamma_A x_A$

$\mu_A^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \big|_{x_A \to 1}$

quando $x_A \to 1$ $\ln a_A = 1$

$$\lim_{x_A \to 1} a_A = 1$$

$$a_A = \gamma_A x_A$$

$$\lim_{x_A \to 1} \gamma_A = 1$$

i) $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ $\nwarrow \gamma_i x_i$

$\downarrow x_A \to 1$

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ soluz. diluita → IDEALE

$$\lim_{x_A \to 1} a_A = 1$$

$$\begin{cases} \lim_{x_A \to 1} \gamma_A = 1 \\ \lim_{x_A \to 1} \gamma_i = 1 \end{cases}$$

CONVENZIONE ASIMMETR.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 237 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 239 di 346

$n_1 d\mu_1 + n_A d\mu_A = 0$ T, P cost

$$\frac{n_1}{n_1+n_A} d\mu_1 + \frac{n_A}{n_1+n_A} d\mu_A = 0$$

$$x_1 d\mu_1 + x_A d\mu_A = 0$$

con $\mu_A = \mu^\circ_A + RT \ln a_A$

$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$

$$d\mu_A = \mu^\circ_A + RT\, d\ln a_A = \mu^\circ + RT\, d\ln \gamma_A x_A =$$
$$= RT\left[d\ln\gamma_A + d\ln x_A\right] =$$
$$= RT\left[d\ln\gamma_A + d\frac{x_A}{x_A}\right]$$

$$d\mu_i = RT\left[d\ln\gamma_i + dx_i\right]$$

$$RT x_1 d\ln\gamma_1 + RT\, x_1 \frac{dx_1}{x_1} + x_A RT\, d\ln\gamma_A + RT\, x_A \frac{dx_A}{x_A} = 0$$

$$x_1 d\ln\gamma_1 + dx_1 + x_A d\ln\gamma_A + dx_A = 0$$

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_A d\ln\gamma_A + \underbrace{(dx_1 + dx_A)}_{0} = 0$$

con $x_1 + x_A = 1 \Rightarrow d(x_1 + x_A) = 0 = dx_1 + dx_A$

$dx_1 = -dx_A$ (da $x_1 = 1 - x_A$)

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_A d\ln\gamma_A = 0$$

$\gamma_A = \gamma_A(x_A)$

$$d\ln\gamma_1 = -\frac{x_A}{1-x_A}\frac{d\ln\gamma_A}{dx_A} dx_A$$

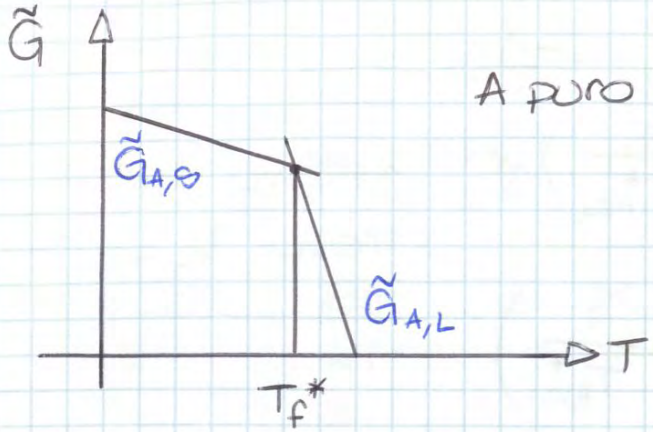
$$\int_{\ln\gamma_1|_{x_A=1}}^{\ln\gamma_1|_{x_A^*}} d\ln\gamma_1 = -\int_{x_A=1}^{x_A=x_A^*} \frac{x_A}{1-x_A}\frac{d\ln\gamma_A}{dx_A} dx_A$$

$\ln\gamma_1|_{x_A=1}$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 239 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 241 di 346

$\tilde{G}^*_{A,L}(P,T) = \tilde{G}^*_{A,S}(P,T) \Rightarrow T^*_{fus}$ EQUILIBRIO a T^*_{fus}

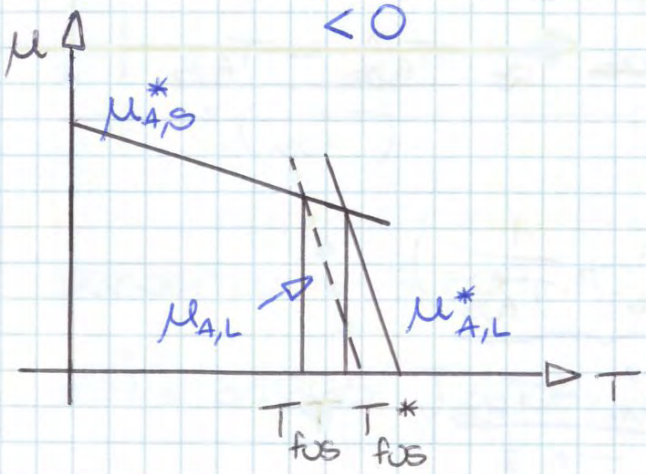


A puro $\quad \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$

energia libera del liquido è maggiore di quello del solido

$\mu_{A,L} = \mu_{A,S}$ presenza soluto, no solv. puro

$\mu^*_{A,L} + RT \underbrace{\ln \gamma_A x_A}_{<0} = \mu^*_{A,S}$ nello stato standard consideriamo il solv. puro



ho diminuzione della T di fusione

vedi fig 12.2 pag 352

$\mu_{A,S} < \mu_{A,L}$
↳ con aggiunta di soluto è più stabile la fase solido

$RT \ln \gamma_A x_A = -(\mu^*_{A,L} - \mu^*_{A,S})$

$\mu^*_{A,L} - \mu^*_{A,S} = \tilde{G}^*_{A,L} - \tilde{G}^*_{A,S} = \Delta_{S\to L} G^*_A = (T,P)$ ↓ potenziale è <

$= \Delta_{S\to L} \tilde{H}^*_A - T\Delta_{S\to L} \tilde{S}^*_A \approx$

$= \underbrace{\Delta_{S\to L} \tilde{H}^*_A (T^*_{fus})}_{\Delta_{fus}\tilde{H}_A} - T \underbrace{\Delta S_{S\to L} S^*_A (T^*_{fus})}_{\Delta_{fus}\tilde{S}_A = \frac{\Delta_{fus}\tilde{H}_A}{T^*_{fus}}}$ approssimaz. $\tilde{H}^*$ e $\tilde{S}^*$ cost

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 241 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 243 di 346

ESERCITAZIONE 14/05/2014

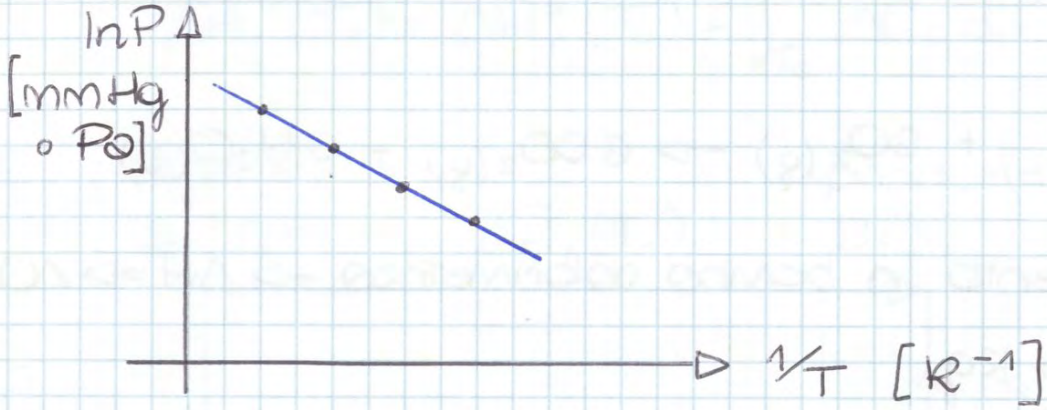
① $\Delta\tilde{H}_{ev} = ?$

T °C	20	30	40	50
tens. vapore mmHg	160	248	369	535

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2} \Rightarrow \ln P = -\frac{\Delta\tilde{H}}{RT} + cost$$

costante di regressione

a) soluzione grafico: tabulare dati



$$pendenza = -3{,}809 \cdot 10^3 = -\frac{\Delta\tilde{H}}{R} \quad se\ R = 8{,}314\ \frac{J}{mol}$$

$$\Delta\tilde{H} = 31665\ J/mol$$

b) soluzione analitica: integrale definito

$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln P = \frac{\Delta\tilde{H}}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta\tilde{H}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta\tilde{H} = -\frac{R\ln P_2/P_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 243 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 245 di 346

(3) $\Delta\tilde{H}_f^\circ\ (HCl) = ?$

$T = 1000\ K$

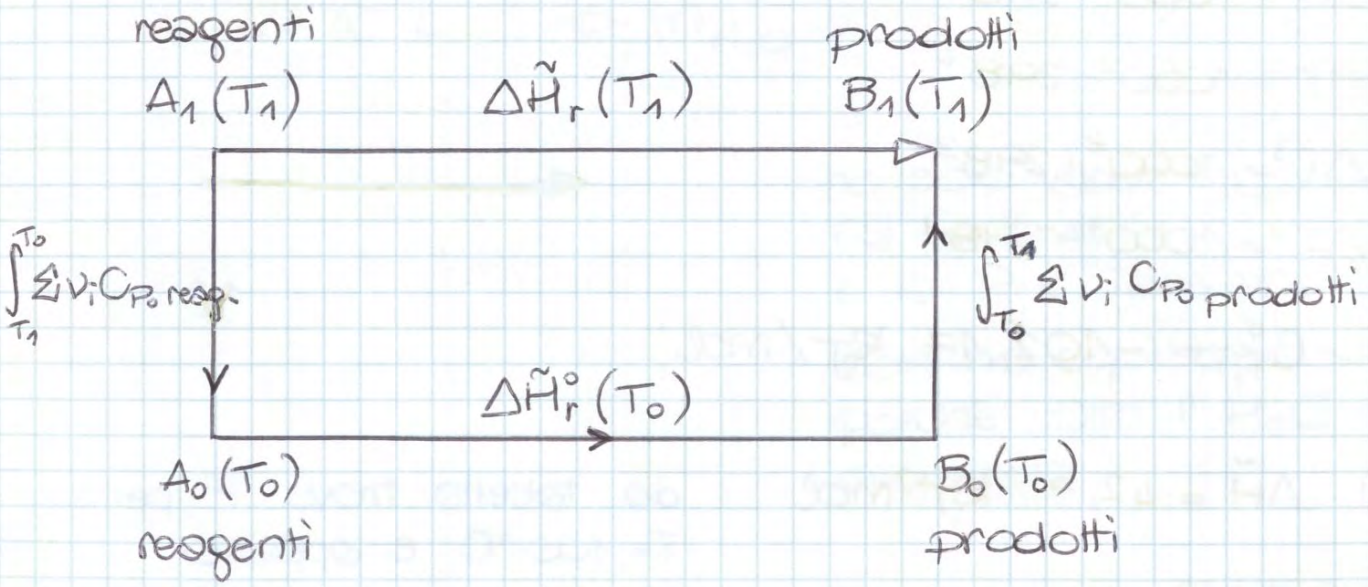
H_2 $C_{P,M}^\circ = 27,14 + 0,009274\,T - 1,381\cdot10^{-5}T^2 + 7,645\cdot10^{-9}T$

Cl_2 $C_{P,M}^\circ = 26,93 + 0,03384\,T - 3,896\cdot10^{-5}T^2 + 15,47\cdot10^{-9}T$

HCl $C_{P,M}^\circ = 30,67 - 0,007201\,T - 1,246\cdot10^{-5}T^2 - 3,898\cdot10^{-9}$

→ Legge di Kirchoff

$$\Delta\tilde{H}_r^\circ(T_1) = \Delta\tilde{H}_r^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta\tilde{C}_p\,dT$$



$$\Delta\tilde{H}_r(T_1) = \int_{T_1}^{T_0} \sum \nu_i C_{P_0\,reag} + \Delta\tilde{H}_r^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \sum \nu_i C_{P_0\,P}$$

$$= \int_{T_1}^{T_0} \sum \nu_i C_{P_0\,reag} + \Delta\tilde{H}_r^\circ(T_0) - \int_{T_1}^{T_0} \sum \nu_i C_{P_0\,prod.}$$

$\Delta\tilde{H}_f^\circ = \Delta\tilde{H}_{298\,K}^\circ = -92,31$ kJ/mol

$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$

→ scrivo $\frac{1}{2}$ poiché il $\Delta\tilde{H}_f^\circ$ di HCl è riferito ad

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 245 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 247 di 346

$V = 10\ L$
$T = 25°C$

no orio

ci saranno $n_{moli\ vapore} + n_{moli\ liquide}$

trascurabili rispetto alle $n_{moli\ vapore}$

$PV = nRT \Rightarrow P = 23,76\ torr =$
$= 3167,7\ Pa$

$n = \frac{PV}{RT} = 0,01278$ moli H_2O vapore

$m_{H_2O\ vapore} = 18 \cdot n = 0,23\ g$

con $V = 20\ L \Rightarrow m_{H_2O\ vapore} = 0,46\ g$ ma avevo solo 0,36 g!

ho solo vapore nel sistema e la $P <$ Tens. vapore

non ho equilibrio poiché tutta l'H_2O è evaporata

CRIOSCOPIA

12/09/2014

$$T_f^* - T_f \approx \frac{R T_f^{*2}}{\Delta_{fus}\tilde{H}_A} M_A m_1$$

EBULLIOSCOPIA

$$T_{eb} - T_{eb}^* \approx \frac{R T_{eb}^{*2}}{\Delta_{eb}\tilde{H}_A} M_A m_1$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 247 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 249 di 346

• per possare all'eq.ne di Van't Hoff

$$\ln \gamma_A x_A \overset{\gamma_A \approx 1}{\approx} \ln x_A = \ln(1-x_1) \overset{x_1 \approx 0}{\approx} -x_1 = -\frac{n_1}{n_1+n_A} \approx$$

$$\approx -\frac{n_1}{n_A} \quad \text{con } n_1 = o(n_A)$$

↓ soluzione molto diluite

$$\pi \approx + \frac{RT\, n_1}{\underbrace{\tilde{V}_A^*\, n_A}_{V_A^* \approx V_{tot}}} = RT \frac{n_1}{V_{tot}} = RT C_1$$

↓ concentrazione molare della specie 1

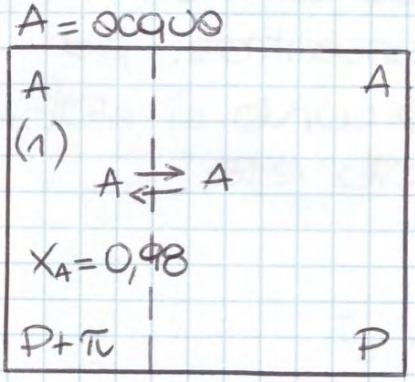
$$\boxed{\pi = RT C_1}$$

EQUAZIONE di VAN'T HOFF

(irraggiungibile per i soli, per soluzione molto diluito)

vedi pag. 257

es



$\gamma_A \approx 1$

$$\pi = -\frac{RT}{\tilde{V}_A^*} \ln x_A = 2,78 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 27,8 \text{ bar}$$

(8,314 J/mol K; 298 K; 0,98)

$$\tilde{V}_A^* = \frac{1}{\rho_A} M_A = \frac{1}{1000} \cdot 0,018 = 18 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

• π usata per calcolare peso molecolare di sostanze ignote nel seguente modo

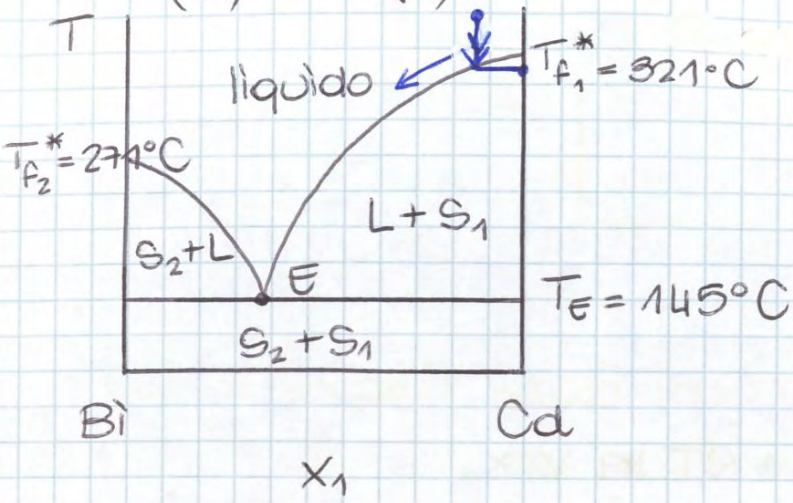
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 249 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 251 di 346

SISTEMA Bi-Cd

→ completamente solubili allo stato liquido

Bismuto - Cadmio
(2) (1)



P = cost

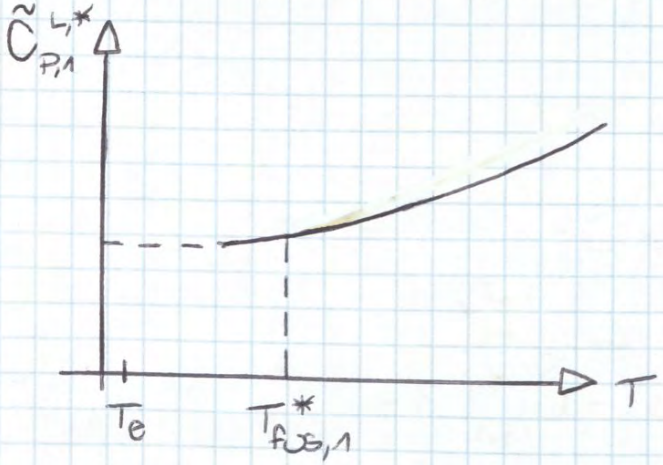
suppongo:
- Cadmio = solvente
- Bismuto = soluto

- abbasso T fino ad avere fase solida di Cd in equilibrio col soluto in cui Cd è $T_{fus} < T_{fus}^*$

↓
abbassamento crioscopico

1) $T_{f_1}^*$
2) $\Delta_{fus}\tilde{H}_1^*(T_{fus_1}^*)$
3) $\tilde{C}_{P,1}^{S,*}$
4) $\tilde{C}_{P,1}^{L,*}$

$T_e < T < T_{f_1}^*$



5) modello di non idealità $\gamma_1(x_1)$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 251 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 253 di 346

$$\tilde{H}_4 - \tilde{H}_3 = \tilde{H}^*_{L1}(T) - \tilde{H}^*_{L1}(T^*_{f_1}) = \int \tilde{C}^*_{P_{L1}}\, dT =$$

$$= \tilde{C}^*_{P,L1}\,(T - T^*_{f_1})$$

$$\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \tilde{H}^*_{S1}(T^*_{f_1}) - \tilde{H}^*_{S1}(T) = \int_T^{T^*_{f_1}} C^*_{P,S1}\, dT =$$

$$= \tilde{C}_{P,S1}\,(T^*_{f_1} - T)$$

$$\tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = \tilde{H}^*_{L1}(T^*_{fus,1}) - \tilde{H}^*_{S1}(T^*_{fus,1}) = \Delta_{fus}\tilde{H}_1(T^*_{fus,1})$$

$$\Rightarrow \Delta\tilde{H}^*_{1,S\to L}(T) = \Delta_{fus}\tilde{H}_1 + (\tilde{C}^*_{P,L1} - \tilde{C}^*_{P,S1})(T - T_{fus,1})$$

$$\Delta\tilde{S}^*_{1,S\to L}(T) = \Delta_{fus}\tilde{S}_1 + (\tilde{C}^*_{P,L1} - \tilde{C}^*_{P,S1})\ln\frac{T}{T^*_{fus,1}}$$

$$\Delta_{fus}\tilde{S}_1 = \frac{\Delta_{fus}\tilde{H}_1}{T^*_{1,fus}}$$

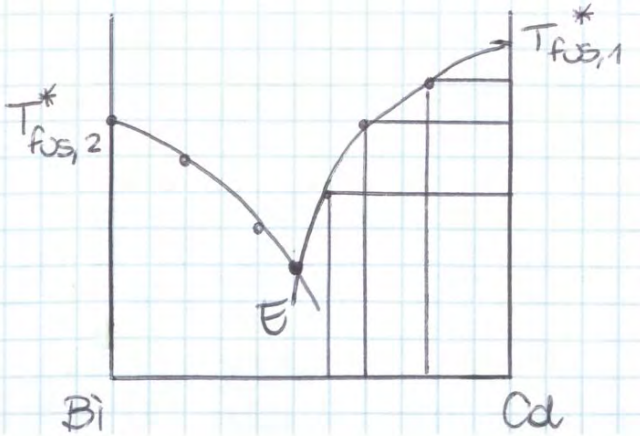
$$-RT\ln\gamma_1 x_1 = \Delta\tilde{H}^*_{1,S\to L}(T) - T\,\Delta\tilde{S}^*_{1,S\to L}(T) =$$

$$= \Delta_{fus}\tilde{H}_1 + (\tilde{C}^*_{P,L1} - \tilde{C}^*_{P,S1})(T - T^*_{fus,1}) +$$

$$- T\,\frac{\Delta_{fus}\tilde{H}_1}{T^*_{fus,1}} - (\tilde{C}^*_{P,L1} - \tilde{C}^*_{P,S1})\,T\ln\frac{T}{T^*_{fus,1}}$$

$$-RT\ln\gamma_1 x_1 = \Delta_{fus}\tilde{H}_1\left(1 - \frac{T}{T^*_{fus,1}}\right) +$$

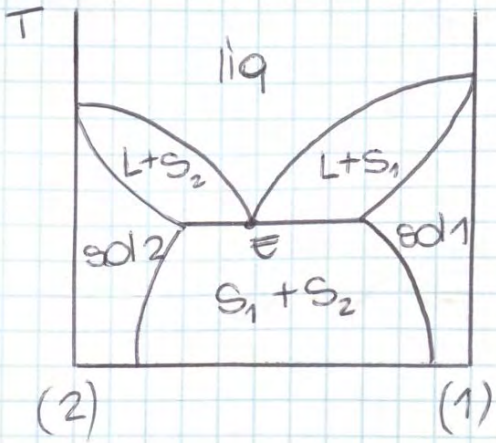
$$+ \underbrace{(\tilde{C}^*_{P,L1} - \tilde{C}^*_{P,S1})\left[T - T^*_{fus,1} - T\ln\frac{T}{T^*_{fus,1}}\right]}_{(*)}$$



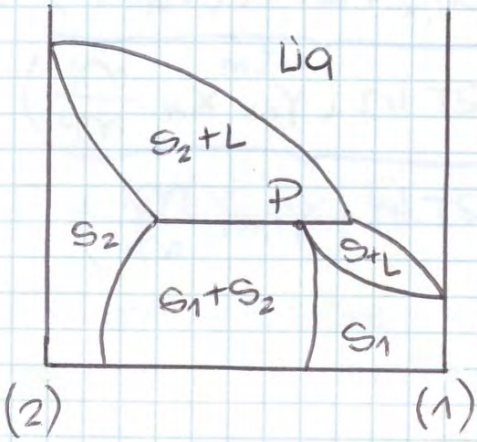
dalle T traccio linee di equilibrio, faccio stesso coso per Cd e Bi; il p.to di intersezione corrisponde a E

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 253 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 255 di 346



parzialmente miscibile o stato solido



(soluz. non semplici: ad es. solidi o gas in liquidi)

≠

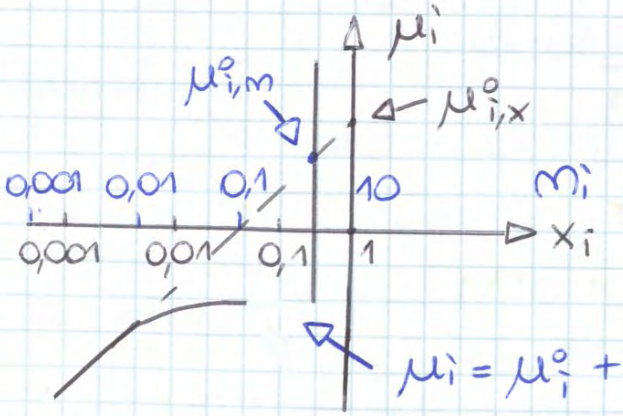
(soluz. semplici: sostanze che si trovano a P,T della miscela con stessi stati di aggregazione)

SOLUZIONI non SEMPLICI

$$\mu_A = \mu^\circ_A(T,P) + RT \ln \gamma_A x_A$$

$$\mu_i = \mu^\circ_{i,x}(T,P) + RT \ln \gamma_{i,x} x_i$$

Vedi pag 305



T,P cost

al crescere di x_i ho deviaz.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

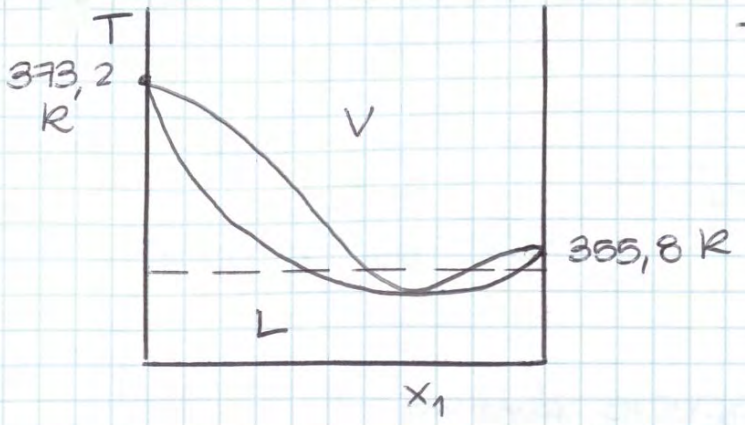
$$\mu_i = \mu^\circ_{i,m}(T,P) + RT \ln\left(\gamma_{i,m} \frac{m_i}{m^\circ}\right)$$

→ più conveniente usare la molalità in presenza di reazioni chimiche

$$m^\circ = 1 \frac{mol}{kg}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 255 di 346

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 257 di 346



- T di ebollizione dei 2 componenti impongo lo $P_v = 1$ atm

P_v: tensione di vapore; 1 atm: pressione esterno

- applico condiz. equilibrio dei vapori

$$P y_1 = \gamma_1 x_1 P_{v_1}(T)$$

$$P y_2 = \gamma_2 x_2 P_{v_2}(T)$$

$$\Rightarrow P = \gamma_1(x_1)\, x_1 P_{v_1}(T) + \gamma_2(x_1)(1-x_1) P_{v_2}(T)$$

- conviene fissare x_1 e poi risolvere numericamente l'eq.ne per tentativi

$x_1 = 0,2$
$0,4$
$0,6$

provo e determinare lo condizione azeotropico

14/05/2014

SOLUZIONI ELETTROLITICHE

vedi pag. 306

già in forma ionica prima di essere dissociati generano ioni se sciolti in H_2O

acqua → solvente

- soluti ionofori
- soluti ionogeni

elettrolito:
- forte sottoforma di ioni in soluzione
- debole parzialmente dissociato

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ elettrolito forte

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ " debole

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino / Pagina 257 di 346