



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1252

DATA: 27/10/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Nappo

MATERIA: Termodinamica

Prof. Vanni

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

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

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

• **TERMODINAMICA** (da Termodinamica) è lo studio dell'energia e degli effetti che essa produce sul comportamento di un sistema.

- 1) Chiamiamo sistema termodinamico la porzione di mondo che è oggetto di studio. Il sistema è un'entità macroscopica.
- 2) Chiamiamo ambiente la porzione di mondo con cui il sistema può interagire.
- 3) Sistema ed ambiente costituiscono l'universo termodinamico.

Un sistema termodinamico può essere separato dall'ambiente circostante da vari tipi di "pareti": le pareti possono essere:

- permeabili (se consentono il passaggio di materia) o impermeabili (se non lo consentono)
- deformabili (o non rigide), consentendo quindi al sistema di produrre o subire lavoro di volume oppure indeformabili (o rigide)
- adiabatiche (se non conducono calore) o non adiabatiche (se conducono calore)

Un sistema termodinamico può essere essenzialmente di tre tipi:

- 1) Aperto: se scambia sia materia che energia con l'ambiente
- 2) Chiuso: se scambia energia ma non materia con l'ambiente
- 3) Isolato: se non scambia né energia né materia con l'ambiente (un sistema isolato deve essere rivestito da un contorno impermeabile, indeformabile e adiabatico)

La termodinamica si divide in:

- Termodinamica di equilibrio che tratta dei sistemi in equilibrio (sviluppata fra il 1890 e il 1940; fra i nomi più illustri Gibbs, Lewis e Guggenheim)
- Termodinamica di non equilibrio che tratta dei sistemi che non sono in equilibrio (sviluppata fra il 1940 e il 1980; fra i nomi più illustri Prigogine ed Onsager)

• **TERMODINAMICA DI EQUILIBRIO** Cosa vuol dire sistema in equilibrio?

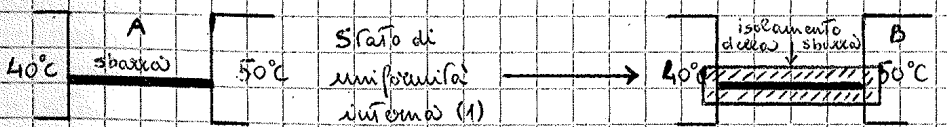
Un sistema isolato si dice in equilibrio se:

- 1) è caratterizzato da uno stato di uniformità interna (cioè le sue proprietà intensive rimangono costanti nel corso del tempo)

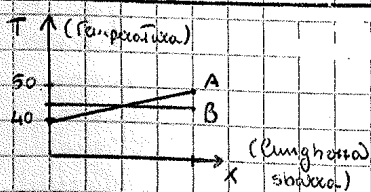
Un sistema non isolato si dice in equilibrio se:

- 1) è caratterizzato da uno stato di uniformità interna
- 2) isolando il sistema (cioè rendendolo isolato attraverso una parete adiabatica, rigida e impermeabile) non si verificano cambiamenti nelle sue proprietà.

Se la condizione 1 sussiste e ciò non accade per la 2, si dice che il sistema è in uno stato stazionario. Ad esempio, abbiamo una sbarra metallica a contatto con due corpi estesi a 40°C e 50°C rispettivamente. Dopo un certo tempo la sbarra soddisferà la condizione 1, ma non la 2, infatti se la isoliamo, la sua temperatura cambierebbe.



un po' di tempo dopo aver isolato il sistema - sbarra, non ritroviamo lo stato di uniformità interna precedente, in quanto la temperatura si è stabilizzata a 45°C, ossia vi è stato un cambiamento nelle proprietà del sistema. (X)

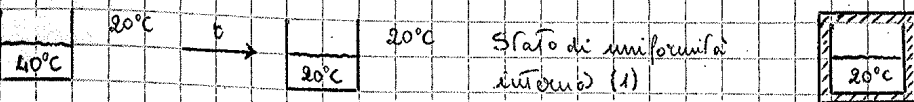


(1) Uniformità
(2) Il sistema è già stato isolato
La temperatura si stabilizza a 45°C in tutta la sbarra

Dunque il sistema - sbarra nella configurazione A è un esempio di sistema in stato stazionario. Il sistema - sbarra nella configurazione B è un esempio di sistema in equilibrio.

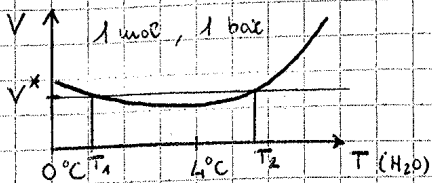
Come visto nell'esempio, lo stato di equilibrio è la condizione verso cui tendono spontaneamente i sistemi isolati.

Anche i sistemi chiusi possono raggiungere uno stato di equilibrio. Ad esempio, consideriamo un contenitore di acqua posto in un ambiente a temperatura 20°C.



Isolando il sistema, non si verificano cambiamenti. (2)

ad una pressione di 1 bar. Vogliamo caratterizzare lo stato con (P, V, n) . Ci rendiamo subito conto che ad uno stesso valore di V , ($V = V^*$) corrispondano due diverse temperature! Il sistema considerato dunque, non è stato definito in modo univoco perché a (P, V^*, n) corrispondono T_1 e $T_2 \Rightarrow$ è stato quindi commesso un errore nella scelta delle variabili di stato. Si prova che una scelta corretta è (P, T, n) .



1) Un sistema monofase a più componenti $(1, 2, \dots, N)$ è completamente definito se conosciamo $P, T, m_1, m_2, \dots, m_N$. Consideriamo ad esempio un bicchiera di H_2O ($P = 1 \text{ bar}, T = 20^\circ\text{C}, m = 1$) (sist. monofase 1 componente); necessariamente $V = 18 \text{ cm}^3, \rho = 998 \text{ kg/m}^3, [\dots]$

2) Un sistema multifase (f_1, \dots, f_N) a più componenti: $(1, 2, \dots, N)$ è completamente definito se conosciamo $P, T, m_1^{f_1}, m_2^{f_1}, \dots, m_N^{f_1}, \dots, m_1^{f_N}, m_2^{f_N}, \dots, m_N^{f_N}$

• Scegliendo come variabili (P, T, n) siamo sicuri di caratterizzare un sistema Termodinamico in modo univoco. Se si desidera scegliere altre variabili, bisogna prima verificare che esse non diano origine a "problemi" come nel caso dell'esempio precedente!

• Il numero di moli è ovviamente una grandezza estensiva. Tali non sono P e T . Ci chiediamo quindi "Qual è il numero minimo di variabili di stato intensive che caratterizzano un sistema?" La risposta ci è data dalla regola delle fasi:

$$\nu = N + f - \varphi$$

(vedi pag. 35)

ν = numero di variabili intensive indipendenti;
 N = numero componenti presenti nel sistema
 f = 2 (i fattori fisici di pressione e temperatura)
 φ = numero delle fasi presenti nel sistema

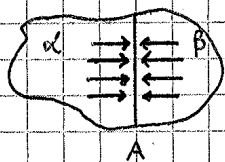
• Ad esempio consideriamo un sistema monocomponente monofasico: $N = 1, \varphi = 1$
 $\nu = 1 + 2 - 1 = 2 \Rightarrow$ ogni variabile ~~intensiva~~ del sistema è funzione quindi di P e T

• Consideriamo un sistema bicomponente monofasico: $N = 2, \varphi = 1$
 $\nu = 2 + 2 - 1 = 3 \Rightarrow$ ogni variabile ~~intensiva~~ è funzione di 3 variabili intensive: P, T, x_1 dove x_1 è la frazione molare del primo componente

• **PRESSIONE** La pressione di un sistema Termodinamico è definita come il rapporto tra il modulo della forza che il sistema esercita ortogonalmente sulla superficie che lo delimita (quindi la parte che lo separa dall'ambiente circostante) e l'area della superficie stessa $P = F/A$. Nel SI l'unità di misura della pressione è il Pascal dove $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. Esistono tuttavia altre unità di misura per la pressione importanti da memorizzare:

- bar $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 750 \text{ Torr}$
- Torr $1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$
- atm $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 101325 \text{ Pa}$

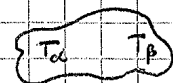
• L'equilibrio meccanico di un sistema Termodinamico può sussistere solo se la pressione del sistema è costante. Lo dimostreremo di ciò a complessa, ma ecco un abbozzo:



Consideriamo il sistema della figura, composto dalle parti α e β separate da una membrana. Se la pressione non fosse costante si avrebbe $p_\alpha \neq p_\beta \Rightarrow F_\alpha/A \neq F_\beta/A \Rightarrow F_\alpha \neq F_\beta$. Sulla membrana agisce quindi una $F_{res} = F_\alpha + F_\beta \neq 0 \Rightarrow a \neq 0$ (ha un'accelerazione diversa da 0 implicherebbe un cambio di

equilibrio meccanico. Quindi [equilibrio meccanico $\Leftrightarrow p$ costante]

• Per simmetria, dimostreremo che [equilibrio termico $\Leftrightarrow T$ costante]. Consideriamo il sistema della figura; se due punti α e β avessero due temperature diverse, ci sarebbe un flusso di calore dal punto a T maggiore al punto a T minore, in contrasto con la definizione di equilibrio



termico. Anche in questo caso la dimostrazione è in realtà molto più complessa.

Sostituendo nella formula ricavata da A, otteniamo

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad \text{ovvero che} \quad \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1} \quad \text{Formula 2}$$

- Abbiamo osservato che un sistema monofase monocomponente è completamente definito in modo univoco se di esso si conoscono P, T ed n . Di conseguenza il volume di un tale sistema può essere espresso mediante un'equazione di stato che lo legni alle variabili di stato P, T ed n : $V = f(P, T, n)$ dove f dipende dalla natura del sistema stesso. È chiaro che il volume risulta proporzionale al numero di moli presenti: ad una determinata combinazione di P e T . Pertanto l'equazione di stato $V = f(P, T, n)$ [che è detta equazione di stato volumetrica] si può scrivere come $V = n g(P, T)$ e portando n al primo membro si ottiene $\tilde{V} = g(P, T)$. [Nel caso il sistema sia costituito da un gas ideale si avrebbe $\tilde{V} = RT/P$, come vedremo di quanto appena detto]. Dall'equazione $\tilde{V} = g(P, T)$ si possono ricavare le seguenti due derivate parziali: $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T$

A questo punto possiamo pensare di formulare $\tilde{V} = g(P, T)$ in maniera diversa e ricavare così altre due equazioni di stato: $P = g^1(\tilde{V}, T)$, $T = g^2(P, \tilde{V})$ da cui discendiamo altre 4 derivate parziali: $\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}$, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{V}}$, $\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_P$

Abbiamo così ottenuto un totale di 6 derivate parziali che descrivono le relazioni esistenti fra le variabili termodinamiche del sistema preso in considerazione. Tuttavia si ha che

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{V}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}} \quad , \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P} \quad , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T} \quad (\text{per Formula 1})$$

Dalla Formula 2 precedentemente ricavata si ricava che

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

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

Quindi ci sono solo due derivate parziali indipendenti: le altre 4 possono essere calcolate a partire da queste 2.

- Definiamo a questo punto α e κ :

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P \quad \text{Espansione termica}$$

$$\kappa(T, P) = -\frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T \quad \text{Comprimibilità isoterma}$$

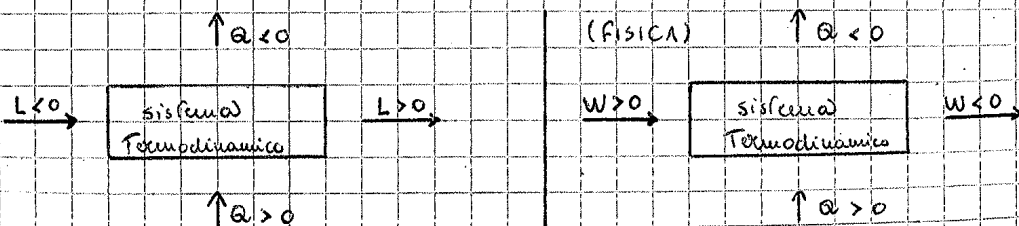
α e κ indicano rispettivamente quanto il volume di una sostanza cresce velocemente al crescere della temperatura e quanto esso velocemente decresce al crescere della pressione.

NOTA: α è solitamente positivo (ma può non esserlo), κ è invece sempre positivo.

- CONVENZIONE SUI SEGNI DI CALORE E LAVORO** Un sistema termodinamico può scambiare energia con l'ambiente che lo circonda in due modi: lavoro e calore

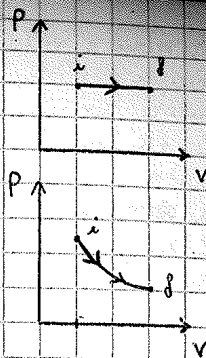
- Il lavoro (L) è assunto positivo se compiuto dal sistema sull'ambiente
- Il lavoro (L) è assunto negativo se compiuto dall'ambiente sul sistema
- Il calore (Q) è assunto positivo se assorbito dall'ambiente da parte del sistema
- Il calore (Q) è assunto negativo se ceduto all'ambiente dal sistema

N.B. I fisici per il lavoro (W) hanno la CONVENZIONE OPPOSTA



- LAVORO DI VOLUME in un'ESPANSIONE ISOBARA REVERSIBILE di un gas ideale:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P V \Big|_{V_i}^{V_f} = P (V_f - V_i)$$



- LAVORO DI VOLUME in un'ESPANSIONE ISOTERMA REVERSIBILE di un gas ideale:

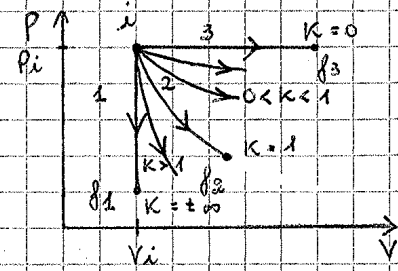
$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Se si conoscono P_i e V_i , essendo $P_i V_i = nRT \Rightarrow L = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i}$

- EQUAZIONE POLITROPICA: ~~imitiamo alcune trasformazioni reversibili: isobara, isoterma, isocora e vediamo~~

Si dice politropica una trasformazione termodinamica che segue una legge del tipo $PV^k = \text{costante}$. Tale equazione è detta equazione politropica. A seconda dei valori che diamo a k , otteniamo alcune trasformazioni notevoli per i gas ideali:

- Con $k=0$, $PV^0 = \text{cost} \Rightarrow P = \text{cost}$. \rightarrow Trasf. isobara (3)
- Con $k=1$, $PV^1 = \text{cost}$. \rightarrow Trasf. isoterma (2)
- Con $k=\pm\infty$, $PV^{\pm\infty} = \text{cost}$. \rightarrow Trasf. isocora (1)



Supponiamo di conoscere P_i e V_i della nostra generica trasformazione politropica. Essendo $PV^k = \text{cost}$. $\Rightarrow PV^k = P_i V_i^k$ da cui ricaviamo un'espressione per P : $P = (P_i V_i^k) / V^k$

Supponiamo che in una Trasf. reversibile $L = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV \Rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i^k}{V^k} dV$ (lavoro di volume)

$$L = P_i V_i^k \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^k} = P_i V_i^k \left[\frac{V^{-k+1}}{-k+1} \right]_{V_i}^{V_f} = \frac{P_i V_i^k}{1-k} (V_f^{-k+1} - V_i^{-k+1})$$

$$L = \frac{P_i V_i^k}{1-k} \cdot V_i^{-k+1} \left(\frac{V_f^{-k+1}}{V_i^{-k+1}} - 1 \right) = \frac{P_i V_i^{k-k+1}}{1-k} \left(\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{-k+1} - 1 \right) = \frac{P_i V_i}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-k} \right]$$

Quindi $L = \frac{P_i V_i}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-k} \right]$ l'unità di misura del lavoro è ovviamente il Joule! $1J = 1N \cdot 1m!$

- CALORE:** Quando due corpi a diverse temperature sono posti in contatto, essi raggiungono l'equilibrio termico, cioè si portano ad una stessa comune temperatura; il processo è dovuto ad uno scambio di calore, che fluisce dal corpo più caldo al corpo più freddo, o, meglio, dal corpo a T maggiore al quello a T minore. Il calore può essere trasferito in due modi: in maniera reversibile e in maniera irreversibile. Un trasferimento reversibile di calore richiede una differenza di temperatura infinitesimale fra i due corpi che si stanno considerando. Quando una quantità infinitesima di calore dq fluisce in un corpo di massa m e calore specifico massico \hat{c} , la temperatura del corpo aumenta di dT e si ha la seguente relazione:

$$dq = m \hat{c} dT, \hat{c} \text{ è una grandezza funzione di } P \text{ e } T \text{ e la si valuta sperimentalmente, quindi } dq = m \hat{c}(P,T) dT \Rightarrow q = \int_{T_1}^{T_2} m \hat{c}(P,T) dT \text{ dove } q \text{ è il calore totale scambiato}$$

- da questa $m \cdot \hat{c}(P,T)$ è definita come capacità termica C , pertanto possiamo scrivere la precedente equazione come $dq = C dT$. Prima di spiegare cosa indica C , introduciamo C_p e C_v

- Consideriamo un sistema chiuso, dalla composizione costante, monofase, in grado di compiere solo lavoro di volume e a pressione costante. La quantità di calore scambiato dal sistema è

$$dq_p = C_p dT, \text{ dove } C_p \text{ è la capacità termica a pressione costante.}$$

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} m c_p(T) dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \text{ (} c \text{ è funzione solo della temperatura in quanto la pressione è costante). Possiamo inoltre definire:}$$

- $\hat{c}_p = C_p / m$ calore specifico molare a p costante [$J/mol \cdot K$]

- $\hat{c}_p = C_p / m$ calore specifico massico a p costante [$J/kg \cdot K$]

- Consideriamo un sistema chiuso, dalla composizione costante, monofase e a volume costante. La quantità di calore scambiato dal sistema è $dq_v = C_v dT$ dove C_v è la capacità termica a volume costante. Analogamente al caso precedente, possiamo definire:

- $\hat{c}_v = C_v / m$ calore specifico molare a v costante [$J/mol \cdot K$]

- $\hat{c}_v = C_v / m$ calore specifico massico a v costante [$J/kg \cdot K$]

- La capacità termica di un corpo è il rapporto fra il calore scambiato dal corpo stesso e l'aumento di temperatura ad esso conseguente: $C = dq/dT$ e si misura in [J/K] la capacità termica a

• **ENTALPIA**: Si definisce entalpia la quantità $H = U + PV$

- $PV = L \Rightarrow PV$ si misura in J. U si misura in J $\Rightarrow H$ si misura in Joule

- U, P, V sono funzioni di stato $\Rightarrow H$ è funzione di stato

- U e V sono grandezze estensive $\Rightarrow H$ è una grandezza estensiva

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + (PV)_f) - (U_i + (PV)_i) = U_f - U_i + (PV)_f - (PV)_i = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$d(PV) = P dV + V dP + dP dV = P dV + V dP \quad (\text{in quanto } dP dV \text{ è trascurabile per incrementi infinitesimi})$$

$$\Delta(PV) = P \Delta V + V \Delta P + \Delta P \Delta V \neq P \Delta V + V \Delta P \quad (\Delta P \Delta V \text{ non è trascurabile per gli incrementi finiti})$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P + \Delta P \Delta V$$

- Consideriamo adesso un sistema chiuso, capace di compiere solo lavoro di volume, interessato da un processo a P costante. Per il 1° principio $Q_p - L_p = U_f - U_i$

$$\Rightarrow Q_p = L_p + U_f - U_i = P(V_f - V_i) + \Delta U = P \Delta V + \Delta U$$

Essendo $\Delta H = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P + \Delta P \Delta V$, ma essendo $\Delta P = 0$ perché P cost., $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$$\Rightarrow Q_p = P \Delta V + \Delta U = \Delta H; \quad Q_p = \Delta H \quad (\text{sist. chiuso, } P \text{ cost.})$$

- Consideriamo un sistema chiuso (capace di compiere solo lavoro di volume) interessato da un processo a V costante. V costante $\Rightarrow L = 0$. Per il primo principio $\Delta U = Q_v - L_v$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_v; \quad Q_v = \Delta U \quad (\text{sist. chiuso, } V \text{ cost.})$$

Abbiamo appena visto che $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Per le fasi condensate (solido e liquido) l'aumento di volume è poco apprezzabile (indipendentemente dal processo). Di conseguenza $\Delta(PV)$ è trascurabile e $\Delta H \approx \Delta U$

• Si definisce entalpia molare $\tilde{H} = H/n$, essendo $H = U + PV$, $\tilde{H} = (U + PV)/n$ ovvero $\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V}$. $\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V}$

• Abbiamo precedentemente visto che $dq_p = C_p dT \Rightarrow C_p = dq_p/dT$ nel caso di un sistema chiuso, monocomponente, monofase e tenuto a pressione costante. Ma per un tale sistema si ha che $dq_p = dH \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$; $\tilde{C}_p = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_p$ dove \tilde{C}_p è la capacità

tecnica molare a pressione costante. Essendo \tilde{H} funzione di P e T (il sistema è infatti monocomponente monofase), si ha che anche $(\partial \tilde{H}/\partial T)_p$ è funzione di P e T ; di conseguenza si ha che $\tilde{C}_p = \tilde{C}_p(T, P)$ (ovvero \tilde{C}_p è funzione di stato).

• Abbiamo inoltre visto che $dq_v = C_v dT \Rightarrow C_v = dq_v/dT$ per un sistema chiuso, monocomponente, monofase, capace di compiere solo lavoro di volume e tenuto a volume costante. Ma per quanto ricavato poco fa sappiamo che $dq_v = dU \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$, $\tilde{C}_v = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_v$

dove \tilde{C}_v è la capacità tecnica molare a volume costante. Essendo \tilde{U} funzione di V e T , come si nota dalla derivata parziale, si ha che anche $\tilde{C}_v = \tilde{C}_v(V, T)$ (\tilde{C}_v funzione di stato)

• Che relazione intercorre tra C_p e C_v ?

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

$$\text{Essendo } H = U + pV, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Quel che $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ per la formula del differenziale Totale. dividendo (a P costante)

$$\text{ambo i membri per } dT, \text{ otteniamo } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

Sostituendo le formule appena ricavate in $C_p - C_v$, otteniamo che

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

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

La quantità $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ha le dimensioni di una pressione ed è definita come pressione interna

Essa è legata a quella parte dell'energia interna U , il cui contributo dipende dall'energia potenziale intermolecolare.

• **GAS PERFETTO:** Un gas ideale obbedisce all'equazione di stato $PV = nRT$. Per definizione, in un gas ideale le forze intermolecolari sono nulle, e questo indipendentemente dalla distanza fra le molecole, quindi indipendentemente dal Volume del gas ideale. Siccome U dipende dalla Temperatura del gas e da queste forze, possiamo inferire che in un gas ideale Tenso a T costante, variazioni di V non comportano variazioni di U , cioè $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$. Siccome questa

relazione ci serve (per dimostrare alcune formule), ma non possiamo dimostrarla, introduciamo la definizione di gas perfetto: un gas perfetto obbedisce alle seguenti 2 equazioni:

1) $PV = nRT$ 2) $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ cioè $U = U(T)$

Per definizione $H = U + PV$.

Consideriamo ora un gas perfetto: $H = U + PV = U + nRT = U(T) + nRT \Rightarrow H = H(T)$

Qua un gas perfetto l'entalpia è funzione della sola Temperatura. Ora ricordando le relazioni trovate per C_p e C_v , ~~ricordiamo~~ che anche C_p e C_v sono funzioni della sola Temperatura! Infatti:

$$C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = (\frac{\partial U(T)}{\partial T})_V \Rightarrow C_v = C_v(T); \quad C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = (\frac{\partial H(T)}{\partial T})_P \Rightarrow C_p = C_p(T)$$

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

Essendo $V = \frac{nRT}{P}$, $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow C_p - C_v = \frac{nR}{P} \cdot P$

Dividendo tutto per le moli, avremo che $\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R$

Quindi $C_p - C_v = nR$, $\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R$, gas perfetti.

• **ESPANSIONE ADIABATICA REVERSIBILE DI UN GAS PERFETTO:** Abbiamo visto che in un gas perfetto $C_v = C_v(T) \Rightarrow$ possiamo sostituire l'operatore di derivata parziale con quello di derivata ordinaria nella formula $C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$, che diventa $C_v = dU/dT$ da cui $dU = C_v dT$. Essendo l'espansione adiabatica, $Q = 0$.

Per il 1° principio in termini infinitesimali $dU = dQ - dL \Rightarrow dU = -dL$.

Essendo l'espansione reversibile, $dL = PdV$. Quindi $dU = -PdV$. Ma $P = (nRT)/V$

$\Rightarrow dU = (-nRT dV)/V$. Se la Temperatura nel processo cambia di poco, possiamo assumere C_v [Ricordiamo che C_v è funzione della sola T] costante. In sostanza abbiamo:

$$C_v dT = dU = \frac{-nRT dV}{V} \Rightarrow C_v dT = \frac{-nRT dV}{V} \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} = \frac{-nR dV}{V}$$

Dividendo ambo i membri per n , $\tilde{C}_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} \tilde{C}_v \frac{dT}{T} = \int_{V_i}^{V_f} -R \frac{dV}{V}$

Essendo R e \tilde{C}_v costanti: ($\tilde{C}_v = C_v/n$ quindi costante) $\tilde{C}_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$; integrando,

$$\tilde{C}_v \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} = -R \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} \Rightarrow \tilde{C}_v \cdot \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} = -\frac{R}{\tilde{C}_v} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Apportiamo qualche modifica al termine $\frac{R}{\tilde{C}_v}$: $R = \tilde{C}_p - \tilde{C}_v \Rightarrow \frac{\tilde{C}_p - \tilde{C}_v}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} - 1$

Introduciamo quindi il coefficiente di dilatazione adiabatica γ , $\gamma = \tilde{C}_p / \tilde{C}_v$. Per cui

$$\frac{R}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} - 1 = \gamma - 1 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{-(\gamma - 1)}$$

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

siccome $V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$ e $V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$, $\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i T_f}{P_f T_i}$

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

$$\Rightarrow \frac{T_f^{\gamma} P_f^{1-\gamma}}{T_i^{\gamma} P_i^{1-\gamma}} = \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{-(\gamma - 1)} \Rightarrow \boxed{T_f^{\gamma} P_f^{1-\gamma} = T_i^{\gamma} P_i^{1-\gamma}} \quad (3)$$

Da $\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{-(\gamma - 1)}$ ricaviamo $\frac{T_f}{T_i} = \frac{V_f^{1-\gamma}}{V_i^{1-\gamma}} \Rightarrow \frac{T_f}{V_f^{1-\gamma}} = \frac{T_i}{V_i^{1-\gamma}} \Rightarrow \boxed{T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}} \quad (2)$

E sostituendo in $T_f = \frac{P_f V_f}{nR}$, $T_i = \frac{P_i V_i}{nR}$, $\frac{P_f V_f}{nR} V_f^{\gamma-1} = \frac{P_i V_i}{nR} V_i^{\gamma-1} \Rightarrow P_f V_f^{\gamma} = P_i V_i^{\gamma}$

$$\Rightarrow \boxed{P_f V_f^{\gamma} = P_i V_i^{\gamma}} \quad (1)$$

Da (1), (2), (3) ricaviamo le 3 formule ~~che descrivono~~ le adiabatiche reversibili:

$$PV^{\gamma} = \text{cost.}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost.}, \quad T P^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost.}$$

- $\bar{U}_{TRASL.}$, $\bar{U}_{ROT.}$, $\bar{U}_{VIBR.}$ sono in buona approssimazione le stesse di quelle presenti nel gas corrispondente di ogni liquido alla stessa T .

c) Consideriamo i solidi.

- $\bar{U}_{INTERM.} \gg 0$. Le forze intermolecolari nei solidi sono molto forti, di conseguenza $\bar{U}_{INTERM.}$ contribuisce ad \bar{U} in modo sostanzioso, come nei liquidi.
- $\bar{U}_{TRASL.} = \bar{U}_{ROT.} = 0$ in quanto le molecole nei solidi non traslano né ruotano, ma semplicemente oscillano intorno a posizioni fisse.
- $\bar{U}_{VIBR.} > 0$

• **ENTROPIA:** Introduciamo adesso una nuova funzione di stato, l'entropia S [J/K]
 In una trasformazione infinitesimale $dS = \frac{dq}{T} + dS_g$

Notiamo che nel termine dq/T la temperatura T è assoluta e non è un differenziale: questo perché in una trasformazione infinitesimale T varia di una quantità così piccola, che può essere considerata costante. Il termine dq/T rappresenta l'entropia esterna.

Il termine dS_g rappresenta invece l'entropia interna.

Nelle trasformazioni reversibili $dS_g = 0$.

Nelle trasformazioni irreversibili $dS_g > 0$.

Per una trasformazione finita, in cui un sistema termodinamico passa dallo stato 1 allo stato 2, si ha ovviamente che la variazione di entropia ΔS è pari a:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{dq}{T} + dS_g \right) = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_1^2 dS_g = \int_1^2 \frac{dq}{T} + S_g$$

- Per una trasformazione reversibile, essendo $dS_g = 0$ e $dq \equiv dq_{rev}$, si ha che $dS = dq_{rev}/T \Rightarrow dS \cdot T = dq_{rev}$. Per il 1° principio si ha che $dU = dq_{rev} - dL_{rev} \Rightarrow dq_{rev} = dU + dL_{rev}$.

- Per una trasformazione irreversibile, essendo $dS_g > 0$ e $dq \equiv dq_{irr}$, si ha invece che $dS = \frac{dq_{irr}}{T} + dS_g \Rightarrow dS \cdot T = dq_{irr} + T \cdot dS_g \Rightarrow dq_{rev} = dq_{irr} + T dS_g$

$\Rightarrow dq_{irr} = dq_{rev} - T dS_g$. Sostituiamo questa espressione ricavata per dq_{irr} in

$dU = dq_{irr} - dL_{irr}$ (che deriva dall'applicazione del 1° principio alle transf. irreversibili)

$$dU = (dq_{rev} - T dS_g) - dL_{irr}$$

$$dU = ((dU + dL_{rev}) - T dS_g) - dL_{irr}$$

$$T dS_g = dL_{rev} - dL_{irr}$$

$T dS_g$ è una quantità sempre positiva, legata all'irreversibilità della trasformazione.

Abbiamo visto che $dS = dq/T$ nelle transf. reversibili mentre $dS = dq/T + dS_g$ in quelle irreversibili.

Come si calcola dS_g ? La termodinamica di equilibrio non fornisce strumenti per il calcolo di questa quantità. Dalla termodinamica di non equilibrio si ricava che $dS_g/dt \sim (|\nabla T|^2, |\nabla v|^2, \dots)$

ma ciò non è oggetto del nostro studio. Vale la pena notare però che dS_g/dt è proporzionale al quadrato della velocità della trasformazione che si sta considerando: per trasformazioni molto

lente quindi $dS_g/dt \rightarrow 0$. Nelle transf. reversibili $dS_g = 0$! Questo perché esse non sono altro che transf. irreversibili nel limite del tempo (t) che tende ad infinito

$$dt \rightarrow +\infty (\Rightarrow \text{Transf. irr.} \rightarrow \text{Transf. rev.}) \Rightarrow dS_g = 0$$

• L'entropia è una variabile **ESTENSIVA**: $dS_{tot} = dS_{amb.} + dS_{sist.}$; $dS_{sist.}$ può essere positiva, negativa o nulla, ma sempre tale che $dS_{tot} \geq 0$ (2° principio della Termodinamica)

• **MACCHINE TERMICHE:** Si definisce macchina termica una macchina in grado di convertire calore in lavoro e viceversa in modo continuo.

- MACCHINA TERMICA ELEMENTARE E RENDIMENTO:** Consideriamo la più semplice macchina termica che si possa costruire (è fatta di un ibrido tra le macchine di Clausius e quella di Kelvin): ed una macchina che assorbe calore (q_H) da una sorgente a T maggiore (T_H) producendo lavoro (l) e cedendo un'altra quantità di calore (q_L) ad una sorgente a T minore (T_L). In pratica ~~una macchina~~ essa ~~produce lavoro~~ "produce lavoro scambiando calore tra due sorgenti a T diversa". Appliciamo il 1° principio ad un ciclo ^{di Tale} macchina: $q - l = \Delta U$, dove $q = q_H - q_L$ mentre $\Delta U = 0$ perché siamo considerando un processo ciclico.

$$\Rightarrow q_H - q_L - l = 0 \Rightarrow q_L = q_H - l$$
 Appliciamo adesso il secondo principio allo stesso ciclo:

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g, \Delta S = 0, S_g > 0$$

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

$$\Rightarrow \int \frac{dq}{T} = \frac{q_H}{T_H} - \frac{q_H}{T_L} + \frac{l}{T_L} \quad \text{Sostituendo in } \Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{q_H}{T_H} - \frac{q_H}{T_L} + \frac{l}{T_L} + S_g \quad \text{Moltiplichiamo tutto per } T_L$$

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

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

- Si definisce rendimento η di una macchina termica la quantità $\eta = \frac{\text{Lavoro Totale}}{\text{calore assorbito}}$

Esso rappresenta l'efficacia con cui una macchina converte il calore che le si fornisce in lavoro. Considerando l'esempio precedente si ha che:

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

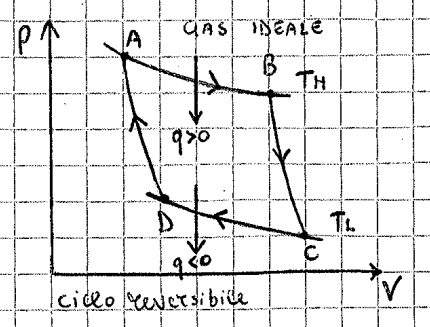
Di tutto il calore fornito alla macchina, solo la quantità $\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$ di minima del fornire $S_g \cdot T_L$, viene trasformato in lavoro. $S_g \cdot T_L$ rappresenta energia dissipata. Se la macchina avesse operato in maniera reversibile, si avrebbe avuto $S_g = 0$

$$\Rightarrow l = q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \Rightarrow \eta = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$$

rendimento ^{più} migliore del precedente. una macchina termica che opera reversibilmente ^{tra} due temperature ha sempre rendimento migliore di qualsiasi macchina termica che opera reversibilmente tra le temperature. Il rendimento di una macchina termica è sempre inferiore ad 1: $\eta < 1$

- MACCHINA DI CARNOT:** La macchina di Carnot è una macchina termica teorica che opera con il ciclo di Carnot, un ciclo in cui un gas ideale subisce quattro trasformazioni termodinamiche reversibili: 2 adiabatiche e 2 isoterme. Possiamo rappresentarle in maniera semplice ed efficace nel piano PV (diagramma di Carnot):

Trasformazione AB:	Espansione isoterma	$T = \text{cost} = T_H$
" BC:	Espansione adiabatica	$q = 0$
" CD:	Compressione isoterma	$T = \text{cost} = T_L$
" DA:	Compressione adiabatica	$q = 0$



Consideriamo la 1ª trasformazione AB; per il 1° principio...

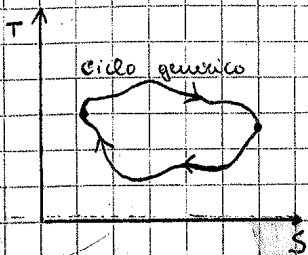
$$Q_{AB} - L_{AB} = \Delta U_{AB}, \text{ ma } \Delta U = 0 \text{ perché isoterma} \Rightarrow Q_{AB} = L_{AB}$$

$$L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_H}{V} dV = nRT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

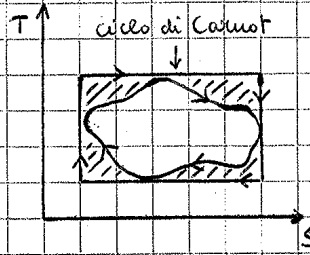
Consideriamo la 2ª trasformazione, BC: $Q_{BC} - L_{BC} = \Delta U_{BC}$, ma $Q_{BC} = 0$ perché adiabatica

$$\Rightarrow \Delta U_{BC} = -L_{BC} \quad \text{Supponiamo che } C_V = C_V(T) \text{ sia costante, cioè non dipende dalla temperatura. Abbiamo che } U(T_H) - U(T_L) = -C_V(T_L - T_H) = n C_V (-T_L + T_H) \Rightarrow$$
 essendo

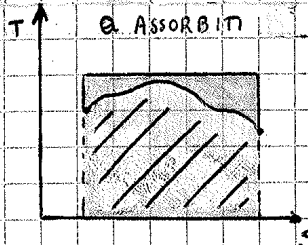
• IL RENDIMENTO DEL CICLO DI CARNOT COME IL RENDIMENTO MASSIMO POSSIBILE (dimostrazione).
 Consideriamo un generico ciclo termodinamico rappresentato nel piano T-S.



Possiamo circoscrivere il ciclo con un ciclo di Carnot:

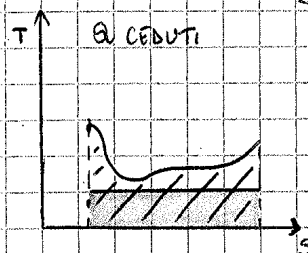


Si ha ovviamente che l'area racchiusa dal ciclo di Carnot (che nel piano T-S è rappresentata da un rettangolo) è maggiore dell'area racchiusa dal ciclo generico: $A_{\text{rettangolo}} = A_{\text{area}} + \text{petti triangolari} \Rightarrow Q_{\text{TOT CARNOT}} > Q_{\text{TOT ciclo generico}}$



Sempre osservando le aree nel piano T-S, risulta abbastanza evidente che $Q_{\text{ASSORBITO}}$ nel ciclo di Carnot $>$ $Q_{\text{ASSORBITO}}$ nel ciclo generico e Q_{CEDUTO} nel ciclo di Carnot $<$ Q_{CEDUTO} nel ciclo generico.

Siccome nei processi ciclici $\Delta U = 0$, si ha che, sia nel ciclo generico che nel ciclo di Carnot (Essendo $\Delta U = Q_{\text{TOT}} - L_{\text{TOT}}$) $Q_{\text{TOT}} = L_{\text{TOT}}$



$$\eta_{\text{CARNOT}} = \frac{L_{\text{TOT CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} = \frac{Q_{\text{TOT CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} = \frac{Q_{\text{ASS CARNOT}} - Q_{\text{CED CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} = 1 - \frac{Q_{\text{CED CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}}$$

$$\eta_{\text{GENERICO}} = \frac{L_{\text{TOT GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}} = \frac{Q_{\text{TOT GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}} = \frac{Q_{\text{ASS GENERICO}} - Q_{\text{CED GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}} = 1 - \frac{Q_{\text{CED GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}}$$

$$Q_{\text{ASS CARNOT}} > Q_{\text{ASS GENERICO}} \Rightarrow \frac{1}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} < \frac{1}{Q_{\text{ASS GENERICO}}}$$

$$Q_{\text{CED CARNOT}} < Q_{\text{CED GENERICO}} \Rightarrow \frac{1 - (Q_{\text{CED CARNOT}} / Q_{\text{ASS CARNOT}})}{(Q_{\text{ASS CARNOT}})} < \frac{1 - (Q_{\text{CED GENERICO}} / Q_{\text{ASS GENERICO}})}{(Q_{\text{ASS GENERICO}})}$$

$$\Rightarrow - \frac{Q_{\text{CED CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} > - \frac{Q_{\text{CED GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}} \quad (\text{Abbiamo cambiato di segno e quindi invertito la disuguaglianza})$$

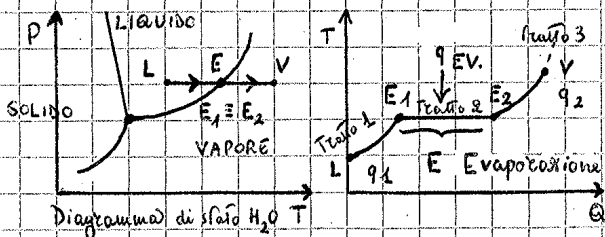
Aggiungendo 1 membro ad membro, la disuguaglianza non cambia, quindi

$$\Rightarrow 1 - \frac{Q_{\text{CED CARNOT}}}{Q_{\text{ASS CARNOT}}} > 1 - \frac{Q_{\text{CED GENERICO}}}{Q_{\text{ASS GENERICO}}} \Rightarrow \eta_{\text{CARNOT}} > \eta_{\text{CICLO GENERICO}} \quad \text{c.v.d.}$$

A P COSTANTE

• L'ENTALPIA NEI PASSAGGI DI STATO:

Si consideri una massa di acqua allo stato L nel diagramma di stato. Se si fornisce una certa quantità di calore q_1 , a P costante, la sua temperatura aumenta ed essa raggiunge lo stato E, in particolare E_1 . A questo punto le si fornisce un'altra quantità di calore q_{EV} a P costante. La sua temperatura rimane costante, tuttavia essa inizia ad evaporare. Alla fine del processo di evaporazione, l' H_2O dal interamente liquido, è passata ad essere interamente allo stato di vapore rimanendo sempre nello stato E, ma in particolare in E_2 . A



quel punto E_2 forniamo un'altra quantità di calore q_2 al vapore, la cui temperatura inizia ad aumentare di nuovo (stato 3), fino ad arrivare allo stato V. Si hanno le seguenti relazioni:

$$q_1 = \int_L^{E_1} dq_1 = \int_L^{E_1} C_{p,L} dT = \int_L^{E_1} C_{p,L} dT \quad / \quad C_{p,L} = C_{p,L}(T) \text{ tuttavia varia di poco perciò può essere considerato costante } \Rightarrow \text{stato 1 } \approx \text{retta}$$

$$q_2 = \int_{E_1}^{E_2} dq_2 = \int_{E_1}^{E_2} C_{p,V} dT = \int_{E_1}^{E_2} C_{p,V} dT \quad / \quad C_{p,V} = C_{p,V}(T) \text{ tuttavia varia di poco perciò può essere considerato costante } \Rightarrow \text{stato 3 } \approx \text{retta}$$

Per il calcolo di q_{EV} , ricorriamo al 1° principio: $q_{EV} - p \Delta V = \Delta U = U_{V,E_2} - U_{L,E_1}$ quindi

$$q_{EV} = U_{V,E_2} - U_{L,E_1} + p \Delta V = p(V_{V,E_2} - V_{L,E_1}) = p(V_{V,E_2} - V_{L,E_1}) \Rightarrow$$

$$q_{EV} = U_{V,E_2} - U_{L,E_1} + pV_{V,E_2} - pV_{L,E_1} = (U_{V,E_2} + pV_{V,E_2}) - (U_{L,E_1} + pV_{L,E_1}) = H_{V,E_2} - H_{L,E_1}$$

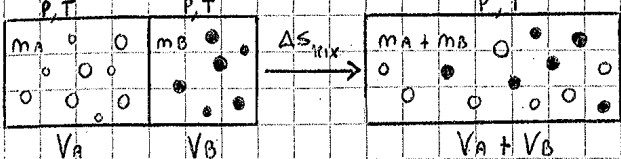
$q_{EV} = \Delta H_{EV}$ e, generalizzando, $q_{\text{passaggi di stato}} = \Delta H_{\text{passaggi di stato}}$ a P costante. $q_{p.s.}$ è detto calore latente di [p.s.] mentre $\Delta H_{p.s.}$ è l'entalpia di [p.s.] (ad esempio q_{EV} è il calore latente di evaporazione). Si ha che $\Delta H_{\text{processo inverso}} = -\Delta H_{\text{processo diretto}}$. $\Delta H_{\text{espansione}}$, $\Delta H_{\text{fusione}}$, $\Delta H_{\text{sublimazione}}$ sono positivi, di conseguenza $\Delta H_{\text{condensazione}}$, $\Delta H_{\text{solidificazione}}$, $\Delta H_{\text{bruciamento}}$ sono negativi.

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2} = \tilde{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow$$

$$\Delta \tilde{S} = \ln \frac{T_2}{T_1} (\tilde{C}_v + R) + R \ln \frac{P_1}{P_2} = \tilde{C}_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

5) Sostanze in fasi condensate. $dq - dl = du$ dove $dq = T ds$
 Per le fasi condensate $p dV = 0 \Rightarrow dl = 0; du \approx dh = C_p dT$
 $\Rightarrow T ds - 0 = C_p dT \Rightarrow ds = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

6) Miscelazione di gas ideali inerti a P e T costanti. Si hanno n_A ed n_B moli di due gas perfetti A e B alle stesse T e P iniziali. I due gas sono inerti, nel senso che non reagiscono fra di loro, e sono posti in due scomparti metti di uno stesso contenitore, di volumi V_A e V_B , separati da una parete mobile. Si rimuove la parete affinché i due gas possano miscelarsi: siccome i due gas sono ideali, le molecole di A non risentono della presenza né delle altre molecole di A, né di quelle di B. Lo stesso vale per le molecole di B.



Nel processo di miscelazione la T e la P di ciascun gas non variano: in pratica l'unico cambiamento che subiscono i due gas è quello del volume in cui sono contenuti, in quanto A passa da V_A a $V_A + V_B$ mentre B passa da V_B a $V_A + V_B$. Siccome l'entropia è una grandezza estensiva, posso calcolare la variazione di entropia ΔS_A del gas A e quella ΔS_B del gas B, per poi ottenere l'entropia di miscelazione ΔS come somma delle due.

$$\Delta S_A = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n_A R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_B = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) = n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) - n_B R \ln \left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \right)$$

Dividendo ambo i membri per $n_A + n_B$, si ottiene:

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

Notiamo che:

$$\left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^{\frac{n_A}{n_A + n_B}} = \frac{(n_A + n_B) R T}{P} \cdot \frac{P}{n_A R T} = \frac{n_A + n_B}{n_A} = \frac{1}{x_A}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \right)^{\frac{n_B}{n_A + n_B}} = \frac{n_B R T}{(n_A + n_B) R T} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B$$

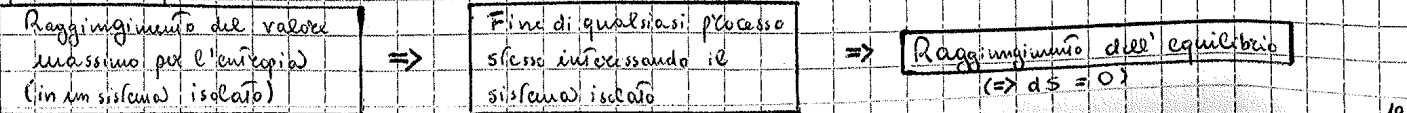
$$\Rightarrow \Delta \tilde{S}_{mix} = x_A R \ln \left(\frac{1}{x_A} \right) - x_B R \ln (x_B) = -x_A R \ln x_A - x_B R \ln x_B$$

$\Rightarrow \Delta \tilde{S}_{mix} = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ Anche se lo chiamiamo entropia di miscelazione, il cambio di entropia non è dipeso dalla miscelazione in se, bensì dal cambio di volume subito dai due gas.

• ENTROPIA ED EQUILIBRIO: Consideriamo un sistema isolato: per definizione non scambia né energia con l'esterno, in particolare $Q = dq = 0$. Applicando il 2° principio a tale sistema si ha che $dS = \frac{dq}{T} + dS_g$, ossia $dS = dS_g$.

Sappiamo che $dS_g \begin{cases} > 0 & \text{nelle trasformazioni irreversibili (cioè tutti i processi naturali)} \\ = 0 & \text{nelle trasformazioni reversibili (cioè quando un sistema è in equilibrio ed amato)} \end{cases}$
 $\Rightarrow dS \begin{cases} > 0 & \text{nelle trasformazioni irreversibili} \\ = 0 & \text{nelle trasformazioni reversibili} \end{cases}$

Per tanto possiamo affermare che qualsiasi processo si stia verificando nel sistema isolato, esso continuerà a svolgersi sino a quando l'entropia del sistema non avrà raggiunto un valore massimo: una volta massimi è stata S , un qualsiasi processo ulteriore comporterebbe una diminuzione di S , e ciò non è possibile in quanto $dS \geq 0$.



capace di compiere solo lavoro di volume
 • **ENERGIE LIBERE**: Consideriamo un sistema chiuso $\Rightarrow -dE_{diss} = dU + p dV - T ds$

1) Supponiamo di tenere il sistema a T e V costanti (Trasformazioni isoterme isocore)
 $-dE_{diss} = dU + p dV - T ds$ V costante $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow p dV = 0$
 $-dE_{diss} = dU - T ds$ Siccome $d(u + v) = du + dv$ è legittimo il seguente passaggio:
 $-dE_{diss} = d(U - TS)$ Introduciamo quindi la nuova funzione di stato $A = U - TS$ per cui
 $-dE_{diss} = dA$, A è chiamata energia libera di Helmholtz
 $dE_{diss} > 0$ nelle transf. irreversibili cioè nei processi naturali $\Rightarrow -dE_{diss} < 0$
 $dE_{diss} = 0$ nelle transf. reversibili cioè quando i sistemi sono all'equilibrio (per definizione infatti, una transf. reversibile è una serie successiva di stati di equilibrio) $\Rightarrow -dE_{diss} = 0$
 $\Rightarrow -dE_{diss} \leq 0 \Rightarrow dA \leq 0$ (dA è la derivata di A)
 Quindi la condizione di equilibrio per un sistema chiuso a T e V costanti, capace di compiere solo lavoro di volume, è la minimizzazione dell'energia libera di Helmholtz.

2) Supponiamo di tenere il sistema a T e P costanti (Trasformazioni isoterme isobare)
 $-dE_{diss} = dU + p dV - T ds$ T, P costanti \Rightarrow posso inserirli nel differenziale
 $-dE_{diss} = dU + d(pV) - d(Ts)$
 $dE_{diss} = -(dU + d(pV) - d(Ts))$
 $dE_{diss} = -d(U + pV - TS)$ Essendo $U + pV = H$, si ha che
 $dE_{diss} = -d(H - TS)$ Introduciamo quindi la nuova funzione di stato $G = H - TS$ per cui
 $dE_{diss} = -dG$, G è chiamata energia libera di Gibbs
 $dE_{diss} > 0$ nelle transf. irreversibili cioè nei processi naturali
 $dE_{diss} = 0$ nelle transf. reversibili cioè quando i sistemi sono all'equilibrio
 $\Rightarrow dE_{diss} \geq 0 \Rightarrow -dG \geq 0 \Rightarrow dG \leq 0$ (dG è la derivata di G)
 Quindi la condizione di equilibrio per un sistema chiuso a T e P costanti, capace di compiere solo lavoro di volume, è la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

• **EQUILIBRIO E FUNZIONI TERMODINAMICHE**: Ricapitolando...

- A) Sistemi isolati: equilibrio con $S_{sist.} = \text{MAX}$
- B) Sistemi chiusi (caso generico): equilibrio con $S = S_{sist.} + S_{amb.} = \text{MAX}$
 - 1) a T, V costanti: equilibrio con $A = \text{MIN}$
 - 2) a T, P costanti: equilibrio con $G = \text{MIN}$

• **ENERGIE LIBERE E LAVORI**: Consideriamo un sistema chiuso. Per il 1° principio si ha che
 $dU = dq - dl$, con $dl = p dV + dl^*$, dove $p dV$ è il lavoro di volume, dl^* sono gli altri tipi di lavori che possono interessare il sistema. Dal 2° principio ricaviamo che $dq = T ds - dE_{diss}$ \Rightarrow
 $dU = T ds - dE_{diss} - (p dV + dl^*) = T ds - dE_{diss} - p dV - dl^* \Rightarrow$
 $dl^* = T ds - dE_{diss} - p dV - dU$
 $dl^* = -(dU - T ds) - p dV - dE_{diss}$

1) Supponiamo che il sistema sia interessato da una trasformazione isoterma isocora $T = \text{cost.}, V = \text{cost.}$
 $dV = 0, T = \text{cost.} \Rightarrow T$ può passare nel differenziale $\Rightarrow T ds = d(Ts)$
 $dl^* = -(dU - d(Ts)) - dE_{diss} \Rightarrow dl^* = -d(U - TS) - dE_{diss}$
 $dl^* = -dA - dE_{diss} \Rightarrow L^* = -\Delta A - \Delta E_{diss}$
 Abbiamo così trovato un'espressione per il lavoro (non di volume) che interessa il sistema. In particolare
 A) se la transf. è reversibile $E_{diss} = 0 \Rightarrow L^*_{rev} = -\Delta A$
 B) se la transf. è irreversibile $E_{diss} > 0 \Rightarrow L^*_{irr} = -\Delta A - E_{diss}$. Essendo $-E_{diss} < 0$, si ha che
 $-\Delta A - E_{diss} < -\Delta A \Rightarrow L^*_{irr} < L^*_{rev}$. Quindi $-\Delta A$ (essendo uguale al lavoro della transf. che avviene in modo reversibile) rappresenta il lavoro massimo ottenibile in un sistema a T e V costanti.

2) Supponiamo che il sistema sia interessato da una trasformazione isoterma isobara $T = \text{cost.}, P = \text{cost.}$
 $dl^* = -(dU - d(Ts)) - d(pV) + dE_{diss}$ (Essendo costanti, P e T possono passare nel differenziale)
 $dl^* = -(dU + d(pV) - d(Ts)) - dE_{diss} = -d(U + pV - TS) - dE_{diss} = -d(H - TS) - dE_{diss}$
 $dl^* = -dG - dE_{diss} \Rightarrow L^*$ (lavoro ~~compensato~~ di volume ~~non~~) $= -\Delta G - \Delta E_{diss}$
 A) se la transf. è reversibile $E_{diss} = 0 \Rightarrow L^*_{rev} = -\Delta G$ (= lavoro massimo ottenibile in un sist. a T e P costanti)
 B) se la transf. è irreversibile $E_{diss} > 0 \Rightarrow L^*_{irr} = -\Delta G - E_{diss}$ (come nel caso precedente $L^*_{irr} < L^*_{rev}$)

• **RELAZIONI DI MAXWELL:** Ciascuna delle equazioni di Gibbs è della forma $dZ = M dx + N dy$ dove M e N sono variabili Termodinamiche della forma $(\partial Z / \partial x)_y$ e $(\partial Z / \partial y)_x$ rispettivamente. Ad esempio $dU = T ds + (-P) dv$ dove $dU = dZ$, $dS = dx$, $dv = dy$, $T = M$, $-P = N$ ed infatti: $T = (\partial U / \partial s)_v$ cioè $M = (\partial Z / \partial x)_y$ e $(-P) = (\partial U / \partial v)_s$ cioè $N = (\partial Z / \partial y)_x$. Siccome, per il teorema di Schwarz, l'ordine con il quale vengono eseguite le derivate parziali in una derivata mista è irrilevante, si ha che se $Z = Z(x, y)$, allora $(\frac{\partial}{\partial y} (\frac{\partial Z}{\partial x})) = (\frac{\partial}{\partial x} (\frac{\partial Z}{\partial y}))$; a questo punto se $(\frac{\partial Z}{\partial x})_y = M$ e $(\frac{\partial Z}{\partial y})_x = N$, $dZ = M dx + N dy$, allora possiamo scrivere la relazione di reciprocità di Eulero: $(\frac{\partial M}{\partial y})_x = (\frac{\partial N}{\partial x})_y$

Applicando Tale relazione alle 4 equazioni di Gibbs, otteniamo altre relazioni Termodinamiche, note come relazioni di Maxwell:

1) $\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U(S, v)}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial U(S, v)}{\partial v} \right) \Rightarrow$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \left(- \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v$
2) $\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right) \Rightarrow$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$
3) $\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial A(T, v)}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A(T, v)}{\partial v} \right) \Rightarrow$	$\left(- \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(- \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$
4) $\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial p} \right) \Rightarrow$	$\left(- \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$

• **GRANDEZZE TERMODINAMICHE:** In buona sostanza possiamo affermare che la Termodinamica si basa su 8 grandezze fondamentali e cioè P, V, T, U, H, S, A, G . Occorre però fare un'importante distinzione:
 - P, V, T sono grandezze che si possono valutare, nel senso che, dato un sistema Termodinamico, posso calcolare la T e la P alle quali esso si trova nonché il volume V da esso occupato. Diciamo pertanto che P, V, T sono "variabili fisiche".
 - U, H, S, A, G sono grandezze per le quali la Termodinamica non fornisce un'espressione che consenta di calcolarle: si possono dare dei valori arbitrari di Tali grandezze a sistemi fisici reali e facilmente riproducibili (ad esempio l'unità tripla dell'acqua = 0), ma, dato un sistema Termodinamico qualsiasi, non si possono calcolare le U, H, S, A, G che esso possiede. Diciamo quindi che U, H, S, A, G sono "variabili convenzionali". Se la Termodinamica non fornisce espressioni per U, H, S, A, G , essa tuttavia consente di calcolare le variazioni di Tali grandezze e cioè $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$. Quando $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ e ΔG possono essere espresse in funzione di altre variabili fisiche, possono esse stesse a loro volta essere considerate variabili fisiche, in quanto possono essere numericamente valutate.

• Sappiamo già che $\Delta U = Q - L$; $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$; $\Delta S = \int (dq/T)$
 Per quanto riguarda ΔG , sappiamo che $G = H - TS$ per definizione, per cui $\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) = (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$. Ma, per quanto detto in precedenza, non possiamo valutare S_2 o S_1 : essendo S convenzionale, S_2 ed S_1 varierebbero a seconda della convenzione scelta, e così pure ΔG . Ci limitiamo al caso delle trasformazioni isoterme nelle quali, essendo T costante si ha che $\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T \Delta S$ (dove si è portato T fuori dal Δ perché costante). Per ΔA possiamo fare lo stesso ragionamento fatto per ΔG , e dire quindi che non possiamo valutare il generico ΔA , ma possiamo valutare quello a T costante: $\Delta A|_T = \Delta U - T \Delta S$. Ricapitolando $\Delta G|_T = \Delta H - T \Delta S$ e $\Delta A|_T = \Delta U - T \Delta S \Rightarrow \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G|_T, \Delta A|_T$ sono variabili fisiche; $\Delta G, \Delta A$ non sono variabili fisiche.

• Veniamo adesso alle derivate di queste grandezze
 $(\frac{\partial Y}{\partial X})_Z$ con $Y = U, H, S$ è grandezza fisica $\forall Z = P, V, T$
 $(\frac{\partial Y}{\partial X})_Z$ con $Y = A, G$ è grandezza fisica solo per $Z = T$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \lim_{(P_2 - P_1) \rightarrow 0} \frac{G(P_2, T) - G(P_1, T)}{P_2 - P_1}$ non è grandezza fisica;
 $\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{G(P, T_2) - G(P, T_1)}{T_2 - T_1}$ è grandezza fisica

N.B. le grandezze nei problemi devono essere fisiche e non convenzionali

A questo punto posso mettere in evidenza \tilde{V} : $d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT + \tilde{V} \left[1 - \frac{T}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$ e

essendo $\frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = \alpha$, si ha che $d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT + \tilde{V} [1 - T\alpha] dP$

3) $S = S(T, \tilde{V}) \Rightarrow \tilde{S} = \tilde{S}(T, \tilde{V})$, per la formula del differenziale Totale si ha che $d\tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T d\tilde{V}$

Essendo $C_v = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \Rightarrow \tilde{C}_v = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} = \frac{\tilde{C}_v}{T}$

Moltiplica per la 3^a rel. di Maxwell $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{S}/n}{\partial \tilde{V}/n} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T$

Quindi $d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} d\tilde{V}$

4) $S = S(T, P) \Rightarrow \tilde{S} = \tilde{S}(T, P)$, per la formula del differenziale Totale si ha che $d\tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T dP$

Essendo $C_p = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \tilde{C}_p = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P = \frac{\tilde{C}_p}{T}$

Moltiplica per la 4^a rel. di Maxwell $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P$

ovvero $\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P$ quindi $d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP$

• **EFFETTO VOLUME**: come varia \tilde{U} al variare di \tilde{V} a T costante. Prendiamo la relazione ricavata al punto 1): $d\tilde{U} = \tilde{C}_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} - P \right] d\tilde{V}$ e dividiamo tutto per $d\tilde{V}$ a T costante

$\left(\frac{d\tilde{U}}{d\tilde{V}} \right)_T = \frac{\tilde{C}_v dT}{d\tilde{V}} + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} - P \right] \left(\frac{d\tilde{V}}{d\tilde{V}} \right)_T = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} - P \right] \cdot 1 (+0)$

(Il primo termine al secondo membro è nullo perché T non varia)

Quindi $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} - P \right]$ quest'ultimo termine ha le dimensioni di una pressione [E' da notare che $(\partial \tilde{U}/\partial \tilde{V})_T \equiv (\partial \tilde{U}/\partial \tilde{V})_T$]

- Abbiamo già visto che in un gas ideale il termine $\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} - P \right]$ è nullo e quindi è nullo l'effetto su \tilde{U} del cambiamento di \tilde{V}
- Nei gas reali l'effetto di \tilde{V} su \tilde{U} è piccolo a basse pressioni, elevato ad alte pressioni
- Nelle fasi condensate, l'effetto di \tilde{V} su \tilde{U} è davvero elevato.

da spiegazione di diversi comportamenti di diversi stati di aggregazione visibile tutta nel tipo di forze intermolecolari ~~di questi stati reali~~ le particelle, che sono diverse nei diversi stati di aggregazione

• **EFFETTO PRESSIONE**: come varia \tilde{H} al variare di P a T costante. Prendiamo la relazione ricavata al punto 2): $d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT + \left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right] dP$ e dividiamo tutto per dP a T costante

$\left(\frac{d\tilde{H}}{dP} \right)_T = \frac{\tilde{C}_p dT}{dP} + \left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right] \left(\frac{dP}{dP} \right)_T = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T = \left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right] \cdot 1 (+0)$

(Il primo termine al secondo membro è nullo perché P non varia)

Quindi $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T = \left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right]$ ed ovviamente $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T = \left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right]$

- Il termine $\left[\tilde{V} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P T \right]$ è nullo per i gas ideali e quindi è nullo l'effetto della pressione P su \tilde{H} a T costante
- Nei gas reali l'effetto di P su \tilde{H} , a T costante, è moderato e varia ovviamente con le alte e le basse pressioni. Nonostante i gas reali siano concettualmente a metà strada fra gas ideali e fasi condensate, sono essi a subire la maggiore variazione di \tilde{H} al variare di P
- Nelle fasi condensate l'effetto pressione è non nullo ma comunque trascurabile.

• **GAS IDEALE:** Su ^(pag. 11) precedente, si è fatta una distinzione tra gas perfetti e gas ideali: mostriamo adesso come questa differenza non sussiste in quanto un gas ideale è perfetto.

Per un gas ideale si ha che $PV = nRT$ ovvero $P = (nRT)/V$

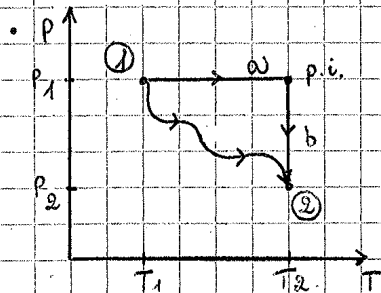
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (nRT)/V}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Ma, per l'effetto volume, si ha che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] = \left[T \cdot \frac{nR}{V} - \frac{(nRT)}{V} \right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Quindi per un gas ideale valgono sia $PV = nRT$ che $(\partial U/\partial V)_T = 0$ quindi un gas ideale è anche un gas perfetto.

• **VALUTAZIONE VARIAZIONI DELLE FUNZIONI DI STATO:** Abbiamo ricavato un gran numero di relazioni tra le 8 principali grandezze Termodinamiche (equazioni di Gibbs, relazioni di Maxwell, effetto volume etc.); sorge spontanea la domanda "A cosa servono?" la risposta è molto semplice: attraverso di esse possiamo valutare le variazioni delle funzioni di stato Termodinamiche, quindi $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$, che occorrono in un processo qualsiasi che avviene in un sistema chiuso a composizione costante.



Supponiamo di avere un sistema Termodinamico che, in maniera irreversibile, passa dallo stato 1 allo stato 2 caratterizzati dai seguenti valori di Temperatura e pressione: $(T_1, P_1), (T_2, P_2)$. Vogliamo valutare la variazione di entropia ΔS del processo. Siccome l'entropia è una funzione di stato, possiamo ~~valutarla~~ ^{valutarla} ~~in qualsiasi~~ ^{in qualsiasi} processo che colleghi lo stato 1 allo stato 2! In particolare possiamo passare da 1 a 2 attraverso due trasformazioni reversibili: a) (1 \rightarrow p.i.) e b) (p.i. \rightarrow 2) nelle quali ho mantenuto rispettivamente costanti la Pressione e la Temperatura. A questo punto avremo che

$$\Delta S_{1-2} = \Delta S_a + \Delta S_b = (S_{p.i.} - S_1) + (S_2 - S_{p.i.}) \quad [\text{dove p.i.} = \text{passaggio intermedio}]$$

$$S_{p.i.} - S_1 = \Delta S_a = \int_1^{p.i.} dS = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

Dove ^{abbiamo} utilizzato $(\partial S/\partial T)_P dT$ perché 1 \rightarrow p.i. è un passaggio a P costante, quindi $S = S(T, P)$ si riduce a $S = S(T)$, per lo stesso motivo $C_p = C_p(T)$. Inoltre poiché T è l'unica variabile che cambia durante il processo, gli estremi di integrazione risultano T_1 e T_2 .

$$S_2 - S_{p.i.} = \Delta S_b = \int_{p.i.}^2 dS = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} -\alpha V dP = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha(P) V(P) dP$$

Similmente al caso precedente, siccome p.i. \rightarrow 2 è un passaggio a T costante, $S = S(T, P)$ si riduce a $S = S(P) \Rightarrow \alpha = \alpha(P), V = V(P), dS = (\partial S/\partial P)_T dP$ e gli estremi di integrazione risultano essere P_1 e P_2 .

$$\Rightarrow \Delta S_{1-2} = \Delta S_a + \Delta S_b = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha(P) V(P) dP$$

• **N.B.** Avremmo anche potuto non dividere il percorso 1 \rightarrow 2 in due tratti consecutivi, ma in quel caso avremmo avuto in tutto il percorso $S = S(T, P) \Rightarrow$ per la formula del differenziale totale, dS sarebbe stato uguale a $(\partial S/\partial T)_P dT + (\partial S/\partial P)_T dP$, dunque:

$$\Delta S_{1-2} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \right] = \int_1^2 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \int_1^2 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{vedi pag. 25})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT + \int_1^2 -\alpha V dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T, P)}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha(T, P) V(T, P) dP$$

L'integrale risultava sarebbe stato molto più complesso rispetto al caso precedente, sia per gli estremi di integrazione, che per le varie grandezze, funzioni sia di T che di P e non di una sola tra le due, come invece che compaiono in esso (α, C_p, V), non più funzioni solo di P o solo di T, ma funzioni di entrambe.

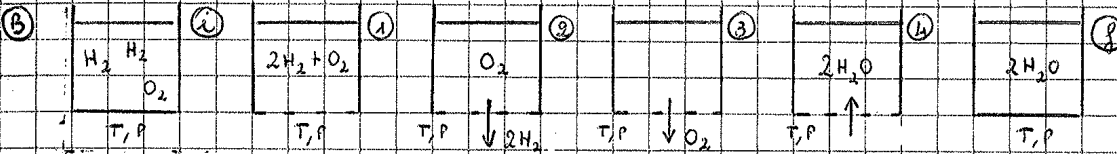
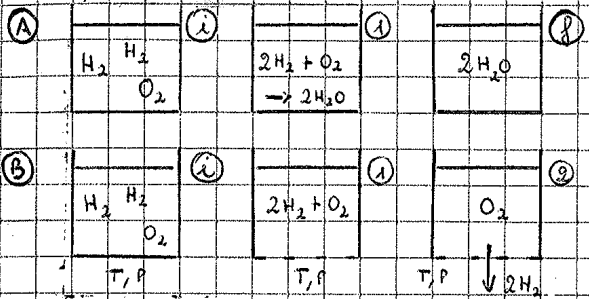
• Come nell'esempio appena visto, per valutare le variazioni delle funzioni di stato, bisogna anzitutto partire dalle equazioni dei loro differenziali, dopodiché integrarle, scegliendo poi dei percorsi adatti in modo da ottenere facilmente gli estremi di:

$$dG_{rev} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{T, P, m_{j \neq 1}} dm_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial m_N}\right)_{T, P, m_{j \neq N}} dm_N$$

dove "m_i" a croce delle derivate parziali significa che tutte le moli di componenti sono tenute costanti, mentre "m_{j ≠ i}" significa che sono tenute costanti le moli di tutti i componenti eccetto quello del componente i - esimo.

A questo punto, ^{immaginiamo} con un espediente fittizio, di ^oimpiccioccare la reazione irreversibile con una reazione uguale (dagli stessi stati iniziale e finale), ma svolgentesi in modo reversibile.

Consideriamo a scopo esemplificativo, una reazione di formazione di acqua H₂O, per capire come far avvenire in modo reversibile reazioni, che sono processi irreversibili. Qui a lato (Figure A) è rappresentato il processo così come avviene nel ~~mondo reale~~ ^{mondo reale}, in maniera irreversibile. Vediamo ora (Figure B) come renderlo reversibile.



Innanzitutto dobbiamo ~~aprire~~ ^{aprire} il sistema in cui si trovano i reagenti (B1). Dopodiché facciamo fuoriuscire in maniera reversibile l'idrogeno (B2); quindi, sempre in maniera reversibile, espelliamo anche l'ossigeno dal sistema (B3). Reversibilmente facciamo entrare acqua nel sistema (B4) ed infine chiudiamo il sistema nuovamente chiuso (B5). Ai = Bi, Af = Bf: gli stati iniziale e finale della reazione di formazione dell'acqua considerata in modo reversibile (A) e della stessa reazione considerata in modo irreversibile coincidono. In entrambi i processi "è avvenuta" una reazione di formazione dell'acqua, tuttavia in (A) la reazione è stata irreversibile, in (B) invece siamo riusciti nell'intento di farla avvenire in modo reversibile. La variazione infinitesimale di energia libera dG_{rev} che avviene nel processo reversibile costituito dalla stessa reazione precedente sarà pari a:

$$dG_{rev} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{T, P, m_{j \neq 1}} dm_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial m_N}\right)_{T, P, m_{j \neq N}} dm_N$$

ma nei processi reversibili $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, m_i} = -S$, $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, m_i} = V$ di conseguenza, sostituendo,

$$dG_{rev} = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{T, P, m_{j \neq 1}} dm_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial m_N}\right)_{T, P, m_{j \neq N}} dm_N \Rightarrow$$

$$dG_{rev} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T, P, m_{j \neq i}} dm_i$$

~~Si~~ ^{Si} come G è una funzione di stato, risulta chiaro che dG_{rev} = dG_{irr} in quanto i due processi (reversibile e irreversibile) connettono gli stessi stati iniziale e finale. Ciò vale per le ~~trasformazioni~~ ^{trasformazioni} infinitesime come per quelle finite, quindi, per concludere ΔG_{irr} = ∫ dG_{irr} = ∫ dG_{rev} = ΔG_{rev}.

Definiamo potenziale chimico μ_i di ^{una} ~~una~~ sostanza i ~~presente~~ ^{presente} ~~manifera~~ ^{manifera} considerata nell'esempio precedente, la quantità all'interno di un sistema manifera la quantità μ_i = $\left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T, P, m_{j \neq i}}$

Da base a questa nuova definizione, l'espressione precedentemente trovata per dG diventa:

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

dove la sommatoria è estesa a tutti i componenti (1, 2, ..., N) del sistema che si sta considerando.

Quest'equazione risulta valida per tutti i sistemi (chiusi e non), capaci di compiere solo lavoro di volume, in equilibrio termico e meccanico, ma non in equilibrio materiale (⇒ nel sistema che si sta considerando possono quindi avere luogo reazioni chimiche e passaggi di stato).

- Da G = U + PV - TS si ricava che dG = d(U + PV - TS) = dU + d(PV) - d(TS) ⇒

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

Sostituendo in dG l'espressione appena trovata, si ha che

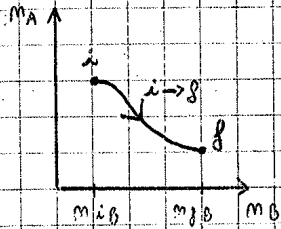
$$-SdT + VdP + \sum_i \mu_i dm_i = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

• **CONDIZIONE DI EQUILIBRIO MATERIALE:** Doviamo adesso ^{generalis} considerare le condizioni di equilibrio materiale, per poi analizzare nel dettaglio le due condizioni di equilibrio che l'equilibrio materiale comporta, cioè:

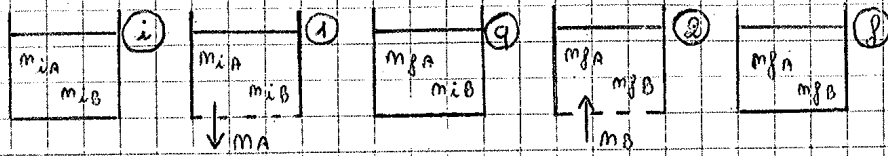
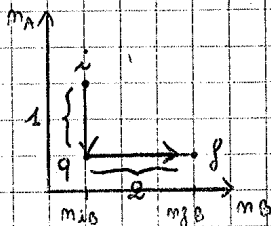
- A) equilibrio di fase
- B) equilibrio di reazione

Consideriamo un sistema termodinamico tenuto a P e T costanti, monocomponente e monofase, non in equilibrio materiale per via di una reazione di isomerizzazione dell'unica sostanza di cui esso è costituito: $\text{isomero A} \rightarrow \text{isomero B}$; chiuso e capace di compiere ^{solo lavoro} di volume.



m_{iA}	=	numero di moli iniziali dell'isomero A	
m_{iB}	=	" " " " "	B
m_{fA}	=	" " finali " " "	A
m_{fB}	=	" " " " "	B

Anche se conoscessimo il percorso di reazione, non avremmo mezzi per calcolare le differenziali di G , perché una reazione avviene sempre in modo irreversibile e noi abbiamo un'espressione per dG_{rev} , non per dG_{irr} .



Immaginiamo quindi di condurre la reazione di isomerizzazione in modo reversibile:

- 1: si hanno m_{iA} moli di A e m_{iB} moli di B all'interno del sistema ^{chiuso} monocomponente monofase
- 1: si dota il sistema di una membrana semipermeabile ad A (cioè che lascia passare solo molecole di A) e si fanno uscire reversibilmente q moli dell'isomero A in modo da avere m_{fA} moli di A
- 2: si dota il sistema di una membrana semipermeabile ad B, si fanno entrare reversibilmente g moli dell'isomero B in modo da avere m_{fA} moli di A e m_{fB} moli di B
- g: si hanno m_{fA} moli di A e m_{fB} moli di B all'interno del sistema chiuso.

Siamo riusciti nell'intento di condurre reversibilmente la reazione, sostituendo al percorso di reazione irreversibile $i \rightarrow f$, due trasformazioni reversibili 1+2.

$$\Rightarrow \Delta G_{irr. i \rightarrow f} \equiv \Delta G_{rev. 1+2} = \int_i^q dG_1 + \int_q^f dG_2$$

$$dG_1 = -SdT + VdP + \mu_A dm_A + \mu_B dm_B$$

$$dG_2 = -SdT + VdP + \mu_A dm_A + \mu_B dm_B$$

Ma T e P sono costanti $\Rightarrow dT = 0, dP = 0$ Inoltre nel processo 1 le moli dell'isomero B

rimangono costanti $\Rightarrow dm_B = 0$ in dG_1 . Nel processo 2 le moli dell'isomero A invece ~~rimangono~~

o rimangono costanti $\Rightarrow dm_A = 0$ in dG_2 . Quindi:

$$dG_1 = 0 + 0 + \mu_A dm_A + 0 = \mu_A dm_A \Rightarrow \Delta G_1 = \int_i^q dG_1$$

$$dG_2 = 0 + 0 + 0 + \mu_B dm_B = \mu_B dm_B \Rightarrow \Delta G_2 = \int_q^f dG_2$$

$$\int_i^f dG_{irr.} = \Delta G_{irr. i \rightarrow f} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \int_i^q dG_1 + \int_q^f dG_2; \text{ dato che } dG_1 \text{ è nullo da } q \text{ a } f$$

mentre dG_2 è nullo da i a q , possiamo scrivere che $\int_i^q dG_1 = \int_i^f dG_1; \int_q^f dG_2 = \int_i^f dG_2$

$$\int_i^q dG_1 + \int_q^f dG_2 = \int_i^f dG_1 + \int_i^f dG_2 = \int_i^f (dG_1 + dG_2)$$

$$\Rightarrow \int_i^f dG_{irr.} = \int_i^f (dG_1 + dG_2) \Rightarrow dG_{irr.} = dG_1 + dG_2$$

~~Si come a T, P costanti la condizione di equilibrio di un sistema a T, P costanti è la minimizzazione~~ di compiere solo lavoro di volume.

Sappiamo che la condizione di equilibrio per un sistema a T, P costanti è la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs (vedi pag. 21): $dG \leq 0$. In particolare:

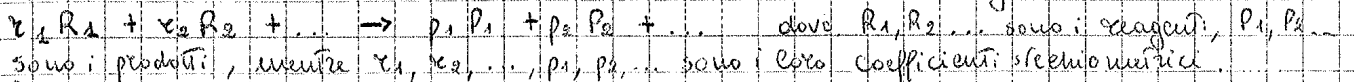
$dG < 0$ nel corso del processo che sta accadendo nel sistema

$dG = 0$ nel momento in cui viene raggiunto l'equilibrio.

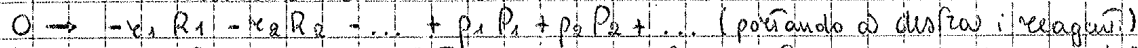
Vediamo adesso cosa esattamente il POTENZIALE CHIMICO indica.

Consideriamo un caso molto specifico di sistema, anche se il ragionamento che stiamo per fare è comunque sempre valido. Abbiamo un sistema monocomponente (j) bipatico (β, δ) a T e P costanti, chiuso e non annesso in equilibrio materiale, ma in equilibrio termico e meccanico. Prima che venga raggiunto l'equilibrio, deve essere $dG < 0$ e per un sistema a T e P costanti, non in equilibrio $dG = \sum_i \sum_j \mu_j^i dp_j^i$, condizione che si riduce in $\mu_j^\beta dm_j^\beta + \mu_j^\delta dm_j^\delta$ per il nostro sistema. Dovendo essere $dG < 0$, risulta che $\mu_j^\beta dm_j^\beta + \mu_j^\delta dm_j^\delta < 0$. È chiaro che se dm_j moli di j passano da β a δ , β si rivede con dm_j moli in meno ($\Rightarrow dm_j^\beta = -dm_j$) e δ con dm_j moli in più ($\Rightarrow dm_j^\delta = dm_j$). Quindi $\mu_j^\beta dm_j^\beta + \mu_j^\delta dm_j^\delta = +\mu_j^\beta (-dm_j) + \mu_j^\delta (dm_j) = (\mu_j^\delta - \mu_j^\beta) dm_j < 0$. Essendo $dm_j > 0$, deve per poter essere $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta < 0$ ovvero $\mu_j^\delta < \mu_j^\beta$. All'equilibrio si ha che la sostanza j continuerà a fluire dalla parte β a potenziale chimico maggiore alla parte δ a potenziale chimico minore, fino al raggiungimento dell'equilibrio, cioè fino a quando $\mu_j^\delta = \mu_j^\beta$. Possiamo quindi vedere il potenziale chimico come una misura della tendenza di fuga da una parte ad un'altra della sostanza. N.B. Supponiamo di avere una sostanza j (fissa) in parte δ : anche se j non si trova in parte β , è comunque possibile definire μ_j^β . Se $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$, in teoria un po' di j dovrebbe passare da δ ad β , ma ciò è impossibile perché j è assente da $\beta \Rightarrow \mu_j^\beta \geq \mu_j^\delta$ cond. eq. se j anche da β .

B) CONDIZIONE DI EQUILIBRIO DI REAZIONE: Consideriamo una generica reazione chimica:



Possiamo scrivere la reazione come:

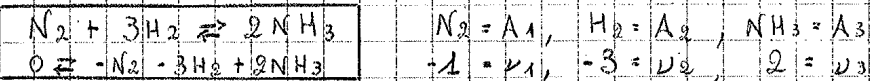


A questo punto, indicando tutti i coefficienti stechiometrici col medesimo simbolo " ν " (ovvero $-\nu_1 = \nu_1, -\nu_2 = \nu_2, \rho_1 = \nu_1, \rho_2 = \nu_2, \dots$) ed ogni sostanza col simbolo con cui generica lettera A ($\Rightarrow R_1 = A_1, R_2 = A_2, \dots, P_1 = A_m, P_2 = A_{m+1}$), si ha:



Durante una reazione chimica la variazione di moli Δn_i di ciascuna sostanza, è proporzionale al coefficiente stechiometrico della sostanza stessa, ν_i , e ad un coefficiente di proporzionalità comune a tutte le sostanze coinvolte. Questo coefficiente, indicato con " ξ " è chiamato grado di avanzamento della reazione.

Consideriamo a scopo esemplificativo la seguente reazione:



Specie chimica	m° moli iniziali	m° moli dopo 10 min	m° moli dopo 30 min
A ₁	10	7	4
A ₂	50	41	32
A ₃	0	6	12

Dopo 10 min	m° moli A ₁ =	m° moli iniziali - 3 =	m° moli ₀ + 3(ν ₁)	[dove m° moli ₀ = m° moli iniziali]
	m° moli A ₂ =	" - 9 =	" + 3(ν ₂)	
	m° moli A ₃ =	" + 6 =	" + 3(ν ₃)	
Dopo 30 min	m° moli A ₁ =	" - 6 =	" + 6(ν ₁)	
	m° moli A ₂ =	" - 18 =	" + 6(ν ₂)	
	m° moli A ₃ =	" + 12 =	" + 6(ν ₃)	

Dopo 10 min, $\xi = 3$ e m° moli A_i = m° moli₀ A_i + 3(ν_i) con i = 1, 2, 3
 Dopo 30 min, $\xi = 6$ e m° moli A_i = m° moli₀ A_i + 6(ν_i)

In buona sostanza, per la generica reazione chimica $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ che avanza di un certo grado ξ , la variazione di moli Δn_i della singola specie chimica è pari a ξ moli moltiplicato per ν_i : $\Delta n_i = \nu_i \xi = n_i - n_{i,0}$ (dove n_i sono le moli della specie i della reazione che si sta considerando e $n_{i,0}$ le moli iniziali della specie i)

$$\Delta n_i = \nu_i \xi \Rightarrow \boxed{dn_i = \nu_i d\xi}$$

- Consideriamo un sistema come quello descritto a pag. 34 (chiuso, C componenti, φ fasi, non interessato da reazioni chimiche) ed in equilibrio, descritto da:

$P, T,$
2 variabili

$x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_c^\alpha$
$x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_c^\beta$
\vdots
$x_1^\varphi, x_2^\varphi, \dots, x_c^\varphi$

} Su ogni riga ci sono C variabili.
} V_i è un totale di φ righe
} φC variabili

Qu Totale e sistema è descritto dai $(2 + C\varphi)$ variabili da varianza è quindi $2 + C\varphi$?
 da ci possa è negativa in quanto queste $2 + C\varphi$ variabili non sono tutte indipendenti. Per l'equo
 Innanzitutto, la somma delle frazioni molali in ogni fase è pari ad 1.

$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_c^\alpha = 1$
$x_1^\beta + x_2^\beta + \dots + x_c^\beta = 1$
$x_1^\varphi + x_2^\varphi + \dots + x_c^\varphi = 1$

} Ogni riga è un'equazione
} V_i è un totale di φ righe $\Rightarrow \varphi$ equazioni
} \downarrow
} Il numero di variabili indipendenti è ridotto di φ .

Oltre a queste equazioni, vi sono quelle derivanti dall'equilibrio del sistema:

- 1) equilibrio termico $\Rightarrow T$ è la stessa per ogni fase (Condizioni già utilizzate)
- 2) " meccanico $\Rightarrow P$ " " " " " " " " " " " "
- 3) equilibrio materiale: siccome il sistema non è ~~interessato~~ ^{interessato} da reazioni chimiche, l'equilibrio materiale si riduce in equilibrio di fase:

$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\varphi$
$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\varphi$
\vdots
$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^\varphi$

} Su ogni riga ci sono φ termini e $(\varphi - 1)$ "segni di uguale", cioè $\varphi - 1$ uguaglianze o equazioni.
} V_i è un totale di C righe
} $\Rightarrow C(\varphi - 1)$ equazioni
} \Rightarrow Il numero di variabili indipendenti è ridotto di $C(\varphi - 1)$

Il numero di variabili indipendenti, ovvero il numero di gradi di libertà del sistema, che indichiamo con "v", è pertanto:

$$v = (\varphi C + 2) - \varphi - (C(\varphi - 1)) = \varphi C + 2 - \varphi - (C\varphi - C) = \varphi C + 2 - C\varphi - \varphi + C$$

$v = C - \varphi + 2$ Questa relazione (già accennata a pag. 3) è detta regola delle fasi o regola di Gibbs, e vale, in questa forma, per sistemi chiusi, in cui non avvengono reazioni chimiche

- Consideriamo un sistema chiuso con C componenti, φ fasi ed interessato da un numero r di reazioni chimiche. Possiamo iterare tutto il procedimento precedente (tuttavia all'equilibrio materiale va aggiunta la condizione di equilibrio di reazione: ~~condizione di equilibrio di reazione~~)

$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ Condizione di equilibrio singola reazione: 1 equazione aggiuntiva \Rightarrow il numero delle variabili ~~che~~ indipendenti viene ridotto di 1

Essendo r equazioni, si ha un totale di r 1 equazioni aggiuntive. Quindi il numero delle variabili indipendenti (e quindi dei gradi di libertà) è ridotto di r .

$v = C - \varphi + 2 - r$ \rightarrow Regola di Gibbs per sistemi chiusi ^{all'equilibrio} interessati da r reazioni chimiche

- A volte, quando si hanno delle reazioni chimiche, ci possono essere altre condizioni aggiuntive, ~~che~~ e quindi altre equazioni, che riducono il numero delle variabili indipendenti. Consideriamo ad esempio un sistema contenente NH_3 gassoso; supponiamo di innescare T tramite un catalizzatore la reazione di dissociazione $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. È chiaro che, provenendo N_2 ed H_2 interamente dalla dissociazione dell' NH_3 , deve valere la seguente equazione:

$m_{\text{N}_2} = 3 m_{\text{H}_2}$ da cui $x_{\text{N}_2} = 3 x_{\text{H}_2}$ (\Rightarrow il n° delle variabili indipendenti è ridotto di 1).

Abbiamo dunque che $-\tilde{S}_L dT + \tilde{V}_L dP = -\tilde{S}_V dT + \tilde{V}_V dP \Rightarrow \tilde{V}_L dP - \tilde{V}_V dP = -\tilde{S}_V dT + \tilde{S}_L dT$
 $(\tilde{V}_L - \tilde{V}_V) dP = (\tilde{S}_L - \tilde{S}_V) dT \Rightarrow \Delta\tilde{V} dP = \Delta\tilde{S} dT$ con $\Delta\tilde{V} = \tilde{V}_L - \tilde{V}_V$, $\Delta\tilde{S} = \tilde{S}_L - \tilde{S}_V$.

Da $\Delta\tilde{V} dP = \Delta\tilde{S} dT$ ricaviamo che $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}}{\Delta\tilde{V}}$, dove $\Delta\tilde{S}$ è la variazione di entropia del processo (1→2) che sta accadendo all'interno del sistema liquido-vapore, ovvero una transizione di fase liquido-vapore o viceversa, dal momento che 1→2 si trova sulla linea di equilibrio liquido-vapore. Supponiamo ora avvenendo un'evaporazione allora $\Delta\tilde{S} \equiv \Delta\tilde{S}^{evaporazione}$, $\Delta\tilde{V} \equiv \Delta\tilde{V}^{evaporazione}$.

$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}^{ev}}{\Delta\tilde{V}^{ev}}$ Ma $\Delta\tilde{S}^{ev} = \frac{\Delta\tilde{H}^{ev}}{T_{ev}}$ (vedi pag. 18), quindi
 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}^{ev}}{T_{ev} \Delta\tilde{V}^{ev}} = \frac{\Delta\tilde{H}^{ev}}{T \cdot \Delta\tilde{V}^{ev}} = \frac{\Delta H_{ev}/m}{T \cdot \Delta V_{ev}/m} = \frac{\Delta H_{ev}}{T \cdot \Delta V_{ev}}$

Ⓛ N.B. per passaggio o transizione di fase si intendono i passaggi solido-liquido, liquido-vapore, solido-vapore ma anche quelli solido-solido

Un generale per ogni passaggio di fase reversibile si ha che:

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{p.s.}}{T \Delta\tilde{V}_{p.s.}}$, sistema unicomponente, equilibrio bifasico, dove p.s. sta ad indicare il passaggio di stato fra le due fasi che stiamo considerando.

Questa equazione è detta equazione di Clausius-Clapeyron, o semplicemente equazione di Clapeyron. L'equazione di Clapeyron abbiamo detto essere valida per le transizioni di fase (o passaggi di stato) per transizioni di fase non caratterizzate solo a passaggi solido-liquido, liquido-vapore, solido-vapore (e loro inversi).

• L'equazione di Clapeyron nei passaggi solido-vapore e liquido-vapore: all'equilibrio di fase fra un gas ed un liquido o un gas ed un solido, è logico supporre $\tilde{V}_V \gg \tilde{V}_L$ o $\tilde{V}_V \gg \tilde{V}_S$ (s = solido) per cui $\Delta\tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_L \approx \tilde{V}_V$, $\Delta\tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_S \approx \tilde{V}_V$. Supponendo il gas approssimativamente ideale, si ha che $\tilde{V}_V \approx RT/P$, quindi l'equazione di Clapeyron nei passaggi vapore-liquido, vapore-solido, assume la forma:

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T \Delta\tilde{V}} \approx \frac{\Delta\tilde{H}}{T \tilde{V}_V} \approx \frac{\Delta\tilde{H}}{T(RT/P)} = \frac{\Delta\tilde{H} \cdot P}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H} P}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} \frac{1}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2}$

A questo punto, siccome $\frac{dP}{P} = d(\ln P)$, possiamo scrivere l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2} \Rightarrow d(\ln P) = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2} dT \Rightarrow \int_1^2 d(\ln P) = \int_1^2 \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2} dT$ per una trasformazione di tipo 1→2 solido-vapore o liquido-vapore

Supponendo $\Delta\tilde{H}$ costante lungo la linea di equilibrio: $\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$\left[\int d(\ln P), x = \ln P \Rightarrow dx = \frac{1}{P} dP, \int d(\ln P) = \int dx = \int \frac{1}{P} dP = \ln P + c \right] \Rightarrow$
 $\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \Rightarrow \ln P \Big|_{P_1}^{P_2} = \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$
 $\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ ed anche $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ipotizzando $\Delta\tilde{H}$ costante

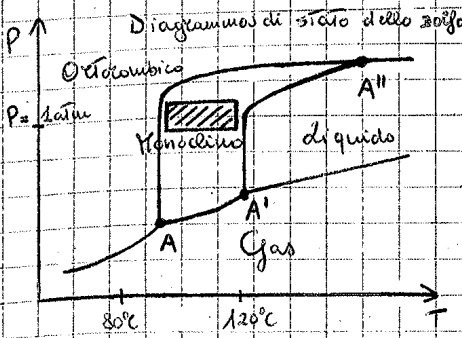
L'equazione di Clausius-Clapeyron, valida per gli equilibri solido-vapore, liquido-vapore è stata ricavata considerando $\tilde{V}_V \gg \tilde{V}_L$, $\tilde{V}_V \gg \tilde{V}_S$, e $\tilde{V}_V \approx RT/V$. Queste approssimazioni sono valide purché la T che compare al denominatore del secondo membro, non sia vicina alla temperatura critica (vedi pag. 38) in quanto in prossimità della T_c i gas non sono ideali ed il volume dei liquidi non è trascurabile.

• L'equazione di Clausius-Clapeyron in una transizione liquido-vapore: consideriamo il caso ^{liquido-vapore} anodico più nel dettaglio: $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ se $P_1 = 1 \text{ atm}$, allora T_1 è la temperatura normale di ebollizione, $T_1 \equiv T_{mb} \Rightarrow$
 $\ln \frac{P_2}{1} = -\frac{\Delta\tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{mb}} \right) = \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \frac{1}{T_{mb}} - \frac{\Delta\tilde{H}}{R} \frac{1}{T_2} \Rightarrow \ln P_2 = \frac{\Delta\tilde{H}}{R T_{mb}} - \frac{\Delta\tilde{H}}{R T_2}$

L'equazione diventa $\ln P_2 = A - \frac{B}{T_2} \Rightarrow \ln P = A - \frac{B}{T}$, equazione di August

Appoiando un'ulteriore modifica, aggiungiamo un termine C alla T del denominatore, termine ricavato empiricamente e che tiene conto della non costanza di $\Delta\tilde{H}$ lungo la linea di equilibrio liquido-vapore. Ricaviamo $\ln P = A - \frac{B}{T+C}$, relazione nota come equazione di Antoine

FASI METASTABILI:



Riconsideriamo nuovamente il diagramma di stato dello zolfo. Alla pressione di 1 atm e per temperature comprese tra i 95°C e 115°C lo zolfo dovrebbe presentarsi come monoclinico (vedi haché). Questo perché $G_{monoclinico} < G_{ottocombico}$. Eppure nella fascia di temperature considerata e alla pressione di 1 atm, troviamo spesso lo zolfo in forma ottocombica, nonostante lo zolfo monoclinico sia più stabile. Data una sostanza i, la fase α di i è detta metastabile rispetto alla fase β di i se, a determinate T e P, si ha che $G_{\alpha} > G_{\beta}$, ma le T e P di conversione di i in β è abbastanza basso da permettere ad α di esistere per un significativo lasso di tempo. Il diamante è metastabile (la sua fase stabile è la grafite); i pigmenti rossi e gialli provenienti dai minerali di ferro sono metastabili (le loro fasi stabili sono costituite dalla magnetite); i liquidi surriscaldati (cioè sostanze allo stato liquido pur essendo al di sopra della loro T di ebollizione) ed i liquidi sottoraffreddati (cioè sostanze allo stato liquido pur essendo al di sotto della loro T di congelamento) sono anch'essi fasi metastabili (le loro fasi stabili sono ovviamente i rispettivi solidi e vapori).

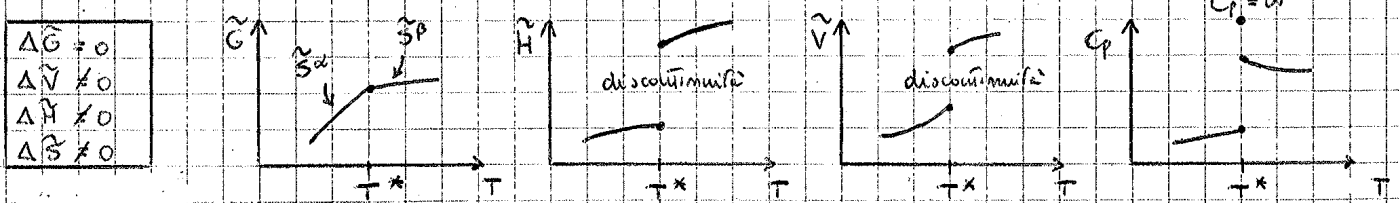
le loro fasi stabili sono costituite dalla magnetite), i liquidi surriscaldati (cioè sostanze allo stato liquido pur essendo al di sopra della loro T di ebollizione) ed i liquidi sottoraffreddati (cioè sostanze allo stato liquido pur essendo al di sotto della loro T di congelamento) sono anch'essi fasi metastabili (le loro fasi stabili sono ovviamente i rispettivi solidi e vapori).

TRANSIZIONI DI FASE

1) **Transizioni di fase del 1° ordine (o discontinue):** sono quelle transizioni di fase per cui: $\Delta G = 0$ (\Rightarrow la funzione G è continua); $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$ e $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ (ovvero le derivate prime di G) sono discontinue;

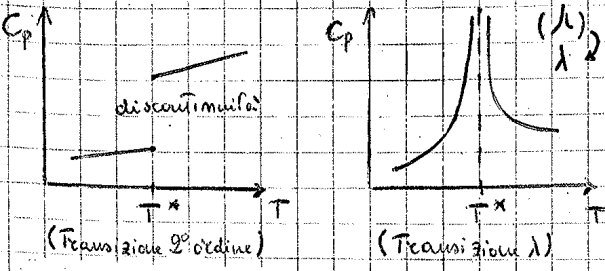
il fatto che V sia discontinua significa che $\Delta V \neq 0 \Rightarrow$ la transizione del 1° ordine è accompagnata da un cambio di volume del sistema; il fatto che S sia discontinua comporta che $\Delta S \neq 0$, quindi essendo $\Delta H_{p.s.} = \Delta S_{p.s.} \cdot T$, anche $\Delta H_{p.s.} \neq 0$ e siccome $\Delta H_{p.s.} = q_{p.s.}/n$, deve essere anche $q_{p.s.} \neq 0 \Rightarrow$ la transizione di fase del 1° ordine è accompagnata da uno scambio di calore tra il sistema e l'ambiente. Per una transizione di fase del 1° ordine è stato osservato ~~che~~ che Cp differisce per le due fasi; in particolare, alla temperatura di transizione T^* (siccome durante un passaggio di stato la T non varia, $dT=0$) Cp ($Cp = dq/dT$) è infinito.

Ricapitolando, per una trans. di fase del 1° ordine: (N.B.: i grafici sono solo indicativi)



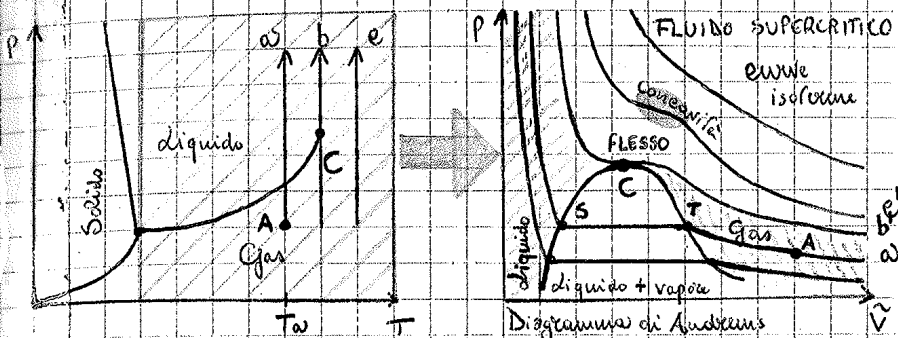
2) **Transizioni di fase di ordine superiore al primo:** Sono dette transizioni di ordine superiore al primo quelle in cui $\Delta H = \Delta S = \Delta V = q = 0$. Attualmente se ne conoscono due soli tipi:

- **Transizioni di fase del 2° ordine:** sono quelle transizioni per cui $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$ ed in cui Cp cambia di una quantità finita da una fase all'altra, ma alla T^* di transizione NON assume valore infinito. Si verificano transizioni di questo tipo in alcuni metalli che passano da conduttori ai superconduttori.
- **Transizioni di fase di Tipo λ :** sono quelle transizioni per cui $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$ ed in cui $Cp \rightarrow \infty$ per $T \rightarrow T^*$ (dove T^* è la T di transizione). Il grafico di Cp in funzione di T sembra raffigurare la lettera λ , da cui il nome dato a questo tipo di passaggi di fase. Si verificano transizioni λ in alcuni materiali che passano da ferromagnetici ai paramagnetici.



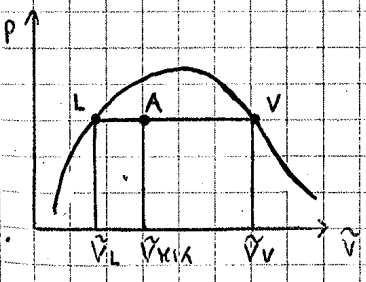
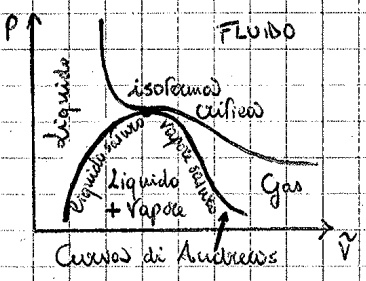
due grafici rappresentano il comportamento di Cp in funzione della temperatura in una transizione di fase del 2° ordine, e in una transizione di fase di Tipo λ . A parte transizioni λ e transizioni del 2° ordine, non si conoscono altre transizioni di ordine superiore al 1°.

DIAGRAMMA DI ANDREWS: Il diagramma di stato lo abbiamo spiegato a pag. 38; adesso è la volta del diagramma di Andrews, che è la rappresentazione nel piano PV (o nel piano P/T) del comportamento di un sistema gas-liquido di una sostanza pura.
 Eseguiamo un esperimento tra il diagramma di stato e il diagramma di Andrews per una generica sostanza, supponendo per semplicità che obbedisca alla legge di stato dei gas perfetti.



Supponiamo che la nostra sostanza si trovi allo stato gassoso e di eseguire su di essa una compressione isoterma descritta nel piano P/T dalla retta verticale a' . Nel diagramma di Andrews la stessa trasformazione viene descritta dalla curva isoterma a' . Non siamo che si comprime il gas la sua pressione aumenta, seppure di poco, fino a quando essa non si stabilizza ad un certo valore; a questo punto P e T rimangono costanti, ma il volume della sostanza si riduce notevolmente: siamo nel tratto TS e sta avvenendo il passaggio di fase Gas-liquido. Quando tutto il gas è diventato liquido, continuando la compressione la pressione aumenta in modo vertiginoso per piccole variazioni di volume: ciò è dovuto all'inecompressibilità dei liquidi. Per temperature $T > T_c$ osserviamo una sempre maggiore riduzione del tratto TS , tratto che si riduce ad un punto nel punto Critico C , in corrispondenza del quale passa l'isoterma critica b' . Alla T_c avviene il passaggio di fase, ma senza variazioni di volume nella sostanza. Notiamo che l'isoterma critica presenta un punto di flesso a tangente orizzontale. Per $T > T_c$ non avviene alcun passaggio di fase: nella compressione, le proprietà del gas/liquido variano di continuo, ma in nessun punto si può dire che la sostanza passa dal gassoso a liquido; al di sopra della temperatura critica non è più risolvibile una differenza tra gli stati liquido e gassoso e si parla in generale di fluidi supercritici. Un fluido supercritico ha una densità intermedia fra quella del rispettivo liquido e del rispettivo gas; nei fluidi supercritici la diffusione di soluti è molto veloce, le isoterme a $T > T_c$ sono come iperboli, ma presentano una piccola concavità. Per T via via maggiore la concavità si riduce e le isoterme divergono verso e proprie iperboli da curva a campana.

presente nel diagramma di Andrews è detta curva di Andrews o curva limite, perché segna il limite della zona in cui si distinguono gas e liquido dalla zona in cui non si distinguono, lo spazio racchiuso all'interno della campana (la zona bifasica) è definito zona bifasica perché in esso vi è una singola fase bensì una miscela gas-liquido. La curva di Andrews rappresenta una serie di coppie ordinate (V, P) in corrispondenza delle quali gas e liquido sono in equilibrio tra loro. In generale quando si vuole intendere un liquido in equilibrio col suo gas (o vapore) si parla di liquido saturo e vapore saturo rispettivamente, da pressione del vapore saturo (ossia del vapore in equilibrio col suo liquido) è detta tensione di vapore. Per calcolarla in un dato punto A della composizione della miscela liquido-vapore, utilizziamo la regola della leva:



limite, perché segna il limite della zona in cui si distinguono gas e liquido dalla zona in cui non si distinguono, lo spazio racchiuso all'interno della campana (la zona bifasica) è definito zona bifasica perché in esso vi è una singola fase bensì una miscela gas-liquido. La curva di Andrews rappresenta una serie di coppie ordinate (V, P) in corrispondenza delle quali gas e liquido sono in equilibrio tra loro. In generale quando si vuole intendere un liquido in equilibrio col suo gas (o vapore) si parla di liquido saturo e vapore saturo rispettivamente, da pressione del vapore saturo (ossia del vapore in equilibrio col suo liquido) è detta tensione di vapore. Per calcolarla in un dato punto A della composizione della miscela liquido-vapore, utilizziamo la regola della leva:

$$\tilde{V}_{MIX} = \frac{V_L}{m_L + m_V} = \frac{V_V}{m_L + m_V} = \frac{V_L + V_V}{m_L + m_V} = \frac{m_L \tilde{V}_L + m_V \tilde{V}_V}{m_L + m_V} \Rightarrow$$

$$\tilde{V}_{MIX} = \frac{m_L}{m_L + m_V} \tilde{V}_L + \frac{m_V}{m_L + m_V} \tilde{V}_V = x_L \tilde{V}_L + x_V \tilde{V}_V$$

(Vedi pag. 89 per dettagli sulla regola della leva)

Il diagramma di Andrews varia a seconda della sostanza che si sta considerando perché ovviamente ogni sostanza ha i propri campi di esistenza di fase, le proprie pressioni critiche e temperature critiche ed i propri volumi critici e volumi molari critici. Tuttavia è stato osservato che, "scalando" il diagramma rispetto al punto critico P_c , tutte le sostanze hanno un diagramma di Andrews molto simile:

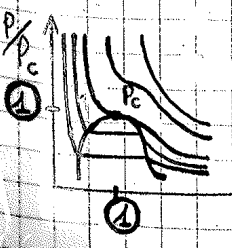


Diagramma di Andrews scalato = quasi uguale per tutti i fluidi. Le curve dei vari fluidi rappresentate nel diagramma di Andrews scalato discostano dell'1-2% per ulteriori affinità nel comportamento globale di tutti i fluidi e per la definizione di P/P_c e V/V_c , si prosegue a pag. 44.
 Scalare il diagramma rispetto al P_c significa sostituire sugli assi estremi al posto di V e P le grandezze V/V_c e P/P_c come si vede dalla figura.

VARIABILI CRITICHE ED EQUAZIONI DI STATO: Sia $y = f(x)$ una funzione. Analisi I ci insegna che se x_0 è punto di flesso a Tangente orizzontale, allora $f'(x_0) = 0$, $f''(x_0) \neq 0$.
 Consideriamo il punto critico nel diagramma di Andrews: esso è un punto di flesso a Tangente orizzontale.
 Pertanto abbiamo che: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

Per l'equazione di Van der Waals (pag. 40), si ha che $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. Calcoliamo le derivate di P.

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

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \right] = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

Al punto critico si ha che $P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}$ di conseguenza per le derivate si ha che
 $\left(\frac{\partial P_c}{\partial V_c}\right)_T = \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}$; $\left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial V_c^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$, ma al punto critico le derivate devono annullarsi, quindi

{	$\frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$	A \Rightarrow	$\frac{2a}{V_c^3} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^2}$	1 ^a condizione	$\left(\begin{array}{l} P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} \\ 3^a \text{ condizione} \end{array} \right)$
	$\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$	B \Rightarrow	$\frac{6a}{V_c^4} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3}$	2 ^a condizione	

- Dividiamo la 1^a condizione per la 2^a: $\frac{2a}{V_c^3} : \frac{6a}{V_c^4} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} : \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3}$
 $\Rightarrow \frac{2a}{V_c^3} \cdot \frac{V_c^4}{3 \cdot 6a} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} \cdot \frac{(V_c-b)^3}{2RT_c} \Rightarrow (V_c-b) = \frac{2}{3} V_c \Rightarrow 3V_c - 3b = 2V_c$
 \downarrow
 $V_c = 3b$

- Sostituiamo il valore appena trovato nella eq. A: $\frac{-RT_c}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0 \Rightarrow$
 $\frac{-RT_c}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \Rightarrow T_c = \frac{2 \cdot 4}{27} \frac{a}{b} = \frac{8a}{27Rb}$

- Adesso sostituiamo i valori appena trovati per V_c e T_c nella 3^a condizione:
 $P_c = \frac{R \cdot \frac{8a}{27Rb}}{\frac{3b-b}{3b}} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{4a}{27b} \cdot \frac{3b}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a - 3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$

Quindi ricaviamo che $P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$

- I valori a e b sono "sovradeterminati", in quanto sono due incognite che compaiono in 3 equazioni diverse: come si può vedere dal sistema infatti, ~~mentre delle 3~~ ^{mentre delle 3} combinazioni lineari delle altre 2!

1	$V_c = 3b$	da 1 ^a equazione, abbiamo appreso più semplice delle altre, è quella più conveniente da scartare, in quanto la valutazione sperimentale di V_c è davvero abbastanza complessa. Per trovare i valori a e b ci avvaliamo dunque di 2 e 3. Dividendo la 2 per la 3 si ottiene
2	$T_c = \frac{8a}{27Rb}$	
3	$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$	

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

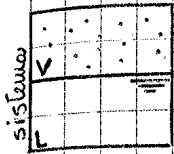
Possiamo a questo punto ricavare e

valore di a sostituendo b nella 3:
 $P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{\left(\frac{T_c \cdot R}{P_c \cdot 8}\right)^2} \Rightarrow \frac{27 \cdot P_c \cdot T_c^2 \cdot R^2}{P_c^2 \cdot 64} = a \Rightarrow a = \frac{27 T_c^2 R^2}{64 P_c}$

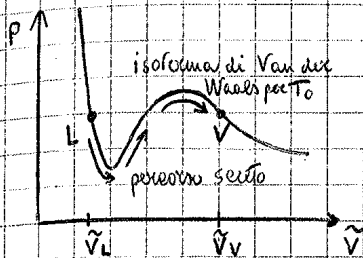
- Dato quindi un fluido, possiamo ad esso applicare l'eq. di Van der Waals ricavando i coefficienti a e b dalle sue temperature e pressione critiche.

- Adesso sostituiamo in $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$ i valori di P_c , V_c e T_c che si ricavano da 1, 2, 3:
 $Z_c = \left(\frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \right) (3b) \cdot \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{27 R b}{8 a} \right) = \frac{3}{8} = 0,375 \Rightarrow Z_c = 0,375$ ma...

• **Costruzione di Maxwell:** Consideriamo un sistema monocomponente bifase all'equilibrio.



$$\text{Equilibrio} \Rightarrow \begin{cases} \text{Equilibrio meccanico} \Rightarrow P = \text{cost.} = P_0 \\ \text{Equilibrio termico} \Rightarrow T = \text{cost.} = T_0 \\ \text{Equilibrio materiale} \Rightarrow \mu^V = \mu^L \end{cases}$$



Tracciamo nel piano $P\tilde{V}$ l'isoterma di Van der Waals per la sostanza presente nel sistema, alla temperatura T_0 .
 Come si può determinare sul grafico la pressione P_0 (ovvero la tensione di vapore ??). Innanzitutto partiamo dalle condizioni di equilibrio materiale: per le sostanze pure $\mu = G \Rightarrow \mu^V = \mu^L$ diventa $G^V = G^L$.
 Ma $G = U + p\tilde{V} - TS = \tilde{A} + p\tilde{V}$ in quanto $U - TS = \tilde{A}$

$$\Rightarrow \tilde{A}^V + P^V \tilde{V}^V = \tilde{A}^L + P^L \tilde{V}^L, \text{ essendo } P = \text{cost.} = P_0 \Rightarrow \tilde{A}^V + P_0 \tilde{V}^V = \tilde{A}^L + P_0 \tilde{V}^L$$

$$\Rightarrow \tilde{A}^V - \tilde{A}^L = P_0 \tilde{V}^L - P_0 \tilde{V}^V = P_0 (\tilde{V}^L - \tilde{V}^V) \Rightarrow (\tilde{A}^V - \tilde{A}^L) = -P_0 (\tilde{V}^V - \tilde{V}^L)$$

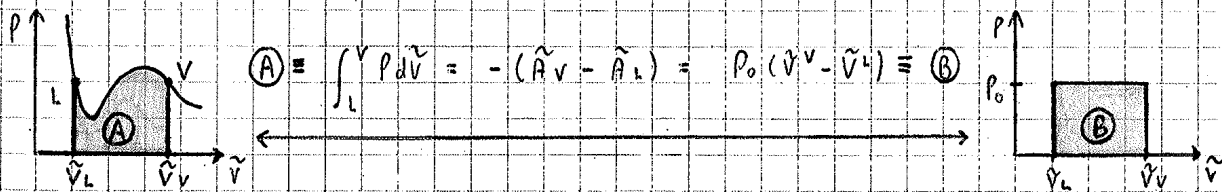
$$\Rightarrow -(\tilde{A}^V - \tilde{A}^L) = P_0 (\tilde{V}^V - \tilde{V}^L)$$

$d\tilde{A} = -\tilde{S}dT - P d\tilde{V}$ ma $T = \text{cost.} \Rightarrow dT = 0$ quindi $d\tilde{A} = -P d\tilde{V}$. Per valutare $\tilde{A}^V - \tilde{A}^L$ basta integrare $d\tilde{A}$ su di un qualsiasi percorso che congiunga V con L [essendo \tilde{A} funzione di stato]: scegliamo come percorso quello descritto dalla ~~tratta~~ ~~curva~~ ~~curvilinea~~ LV appartenente all'isoterma di Van der Waals nel diagramma $P\tilde{V}$. (vedi figura)

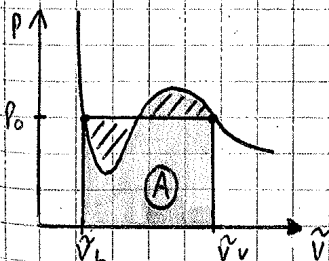
Abbiamo dunque che $\tilde{A}^V - \tilde{A}^L = \int_L^V d\tilde{A} = \int_L^V -P d\tilde{V} = -\int_L^V P d\tilde{V}$

$\Rightarrow -(\tilde{A}^V - \tilde{A}^L) = \int_L^V P d\tilde{V}$ Ma questo integrale coincide con l'area sottesa al tratto LV della curva di Van der Waals nel piano $P\tilde{V}$.

D'altra parte $-(\tilde{A}^V - \tilde{A}^L) = P_0 (\tilde{V}^V - \tilde{V}^L)$ e quest'ultima quantità coincide con un rettangolo nel piano $P\tilde{V}$ di base $(\tilde{V}^V - \tilde{V}^L)$ e di altezza P_0 . Quindi, ricapitolando:



Quindi le due aree, \textcircled{A} e \textcircled{B} devono essere uguali: poniamole su di uno stesso grafico:



Su pratica affinché l'area \textcircled{A} sia uguale all'area del rettangolo \textcircled{B} i due perimetri tratteggiati (▨) devono essere equivalenti. Quindi per trovare la pressione di equilibrio tra liquido saturo e vapore saturo non bisogna fare altro che tracciare la curva di isoterma che determina l'uguaglianza delle due aree tratteggiate ed intersecarla con l'asse delle ordinate: ~~il punto~~ il punto di intersezione avrà coordinate $(0, P_0)$ dove P_0 è la pressione cercata. È questa la cosiddetta regola delle aree di Maxwell o, semplicemente espressioni di Maxwell.

3) $\Delta \tilde{H}_3 = \tilde{H}(T,P) - \tilde{H}(T,0)$ Si tratta di una variazione di entalpia a T costante ($\rightarrow dT=0$).
 Essendo $d\tilde{H} = \cancel{C_p dT} + \left[\tilde{V} - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$ (vedi pag. 24), per ottenere $\Delta \tilde{H}_3$ è sufficiente integrare
 $\tilde{H}(T,P) - \tilde{H}(T,0) = \int_0^P d\tilde{H} = \int_0^P \left[\tilde{V} - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP = \int_0^P \left[\tilde{V} - T \left[1 + \alpha \tilde{V} \right] \right] dP$ (vedi pag. 26)
 $\tilde{H}(T,P) - \tilde{H}(T,0) = \int_0^P \left[\tilde{V} - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$ oppure $\int_0^P \left[\tilde{V} - \alpha T \tilde{V} \right] dP$

- Riassumendo $\tilde{H}(T,P) - \tilde{H}_{ig}(T,P) = \Delta \tilde{H}_1 + \Delta \tilde{H}_2 + \Delta \tilde{H}_3 = \cancel{0} + \cancel{0} + \Delta \tilde{H}_3 = \Delta \tilde{H}_3$

Quindi $\left(\tilde{H}_{fluido reale}^{(T,P)} - \tilde{H}_{gas ideale}^{(T,P)} \right) = \int_0^P \left[\tilde{V} - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$ oppure $\int_0^P \left[\tilde{V} - \alpha T \tilde{V} \right] dP$

B) Calcolo di $\left[\tilde{S}_{fluido reale}^{(T,P)} - \tilde{S}_{gas ideale}^{(T,P)} \right]$: Oppure lo stesso ragionamento precedente.

step 1: $(T,P)_{ideale}^{gas} \rightarrow (T,0)_{ideale}^{gas}$; $\Delta \tilde{S}_1 = \tilde{S}_{ig}(T,0) - \tilde{S}_{ig}(T,P)$
 step 2: $(T,0)_{ideale}^{gas} \rightarrow (T,0)_{reale}^{fluido}$; $\Delta \tilde{S}_2 = \tilde{S}(T,0) - \tilde{S}_{ig}(T,0)$
 step 3: $(T,0)_{reale}^{fluido} \rightarrow (T,P)_{reale}^{fluido}$; $\Delta \tilde{S}_3 = \tilde{S}(T,P) - \tilde{S}(T,0)$

1) $\Delta \tilde{S}_1 = \int_{step 1} d\tilde{S} = \int_0^P d\tilde{S} = \int_0^P \left[\frac{\cancel{C_p} dT}{T} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP \right]$, dove si è utilizzata la formula di pag. 25 per $d\tilde{S}$, eliminando e primo termine in quanto a T costante $dT=0$. Al contrario che nel caso dell'entalpia, lo step 1 dà contributo al risultato finale in quanto \tilde{S} è funzione anche della pressione, di conseguenza $\Delta \tilde{S} \neq 0$ anche a T costante.
 Quindi $\Delta \tilde{S}_1 = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP$. N.B. Essendo nel primo step la sostanza trattata come gas ideale, \tilde{V} è il \tilde{V}_{ideale} cioè il volume da essa occupato se essa fosse effettivamente ideale.

2) $\Delta \tilde{S}_2 = \tilde{S}(T,0) - \tilde{S}_{ig}(T,0) = 0$ per lo stesso ragionamento del caso precedente.

3) $\Delta \tilde{S}_3 = \int_{step 3} d\tilde{S} = \int_0^P d\tilde{S} = \int_0^P \left[\frac{\tilde{C}_p dT}{T} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP \right]$, si tratta dello stesso integrandone precedente dove l'unico \tilde{V} è il \tilde{V}_{reale} !

- Riassumendo $\tilde{S}(T,P) - \tilde{S}_{ig}(T,P) = \Delta \tilde{S}_1 + \Delta \tilde{S}_2 + \Delta \tilde{S}_3 = \Delta \tilde{S}_1 + \cancel{0} + \Delta \tilde{S}_3$

Quindi $\left(\tilde{S}_{fluido reale}^{(T,P)} - \tilde{S}_{gas ideale}^{(T,P)} \right) = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}_{ideale}}{\partial T} \right)_P dP - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}_{reale}}{\partial T} \right)_P dP$

C) Calcolo di $\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}(T_1, P_1)$: Possiamo valutare la variazione di entalpia fra due stati termodinamici caratterizzati da (T_1, P_1) e da (T_2, P_2) in questo modo:

$\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}(T_1, P_1) = \underbrace{\left[\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) \right]}_1 + \underbrace{\left[\tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) \right]}_3 + \underbrace{\left[\tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{H}(T_1, P_1) \right]}_2$

- 1) $\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2)$ è la funzione di sovranimento del gas ideale in (T_2, P_2) . (vedi formula)
- 2) $\tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{H}(T_1, P_1)$ è la funzione di sovranimento del gas ideale cambiata di segno in (T_1, P_1) (vedi formula)
- 3) $\tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) = \left[\tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, 0) \right] + \left[\tilde{H}_{ig}(T_2, 0) - \tilde{H}_{ig}(T_1, 0) \right] + \left[\tilde{H}_{ig}(T_1, 0) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) \right]$, ma in un gas ideale l'entalpia è funzione della sola T, pertanto $\left[\tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, 0) \right] = 0$ ed anche $\left[\tilde{H}_{ig}(T_1, 0) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) \right] = 0$ in quanto passaggi isobarici. Per quanto riguarda la terza coppia di addendi:
 $\tilde{H}_{ig}(T_2, 0) - \tilde{H}_{ig}(T_1, 0) = \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT$ (che è la relazione di pag. 24 per $P \rightarrow 0$) con $C_p^* = \lim_{P \rightarrow 0} C_p$

Quindi, in conclusione: $\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}(T_1, P_1) = \text{funz. sovranimento in } (T_2, P_2) + \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT + \text{funz. sovranimento in } (T_1, P_1)$

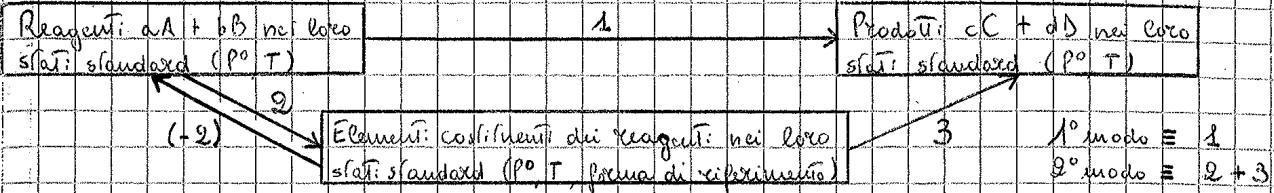
$\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}(T_1, P_1) = \int_0^{P_2} \left[\tilde{V}_2 - T_2 \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT + \int_0^{P_1} \left[\tilde{V}_1 - T_1 \left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial T} \right)_P \right] dP$

D) Calcolo di $\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}(T_1, P_1)$: Possiamo valutare la variazione di entropia fra due stati termodinamici caratterizzati da (T_1, P_1) e da (T_2, P_2) in questo modo:

$\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}(T_1, P_1) = \underbrace{\left[\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) \right]}_4 + \underbrace{\left[\tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) \right]}_3 + \underbrace{\left[\tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{S}(T_1, P_1) \right]}_2$

ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE: Si definisce entalpia standard di formazione $\Delta_f H_T^\circ$ di una sostanza pura allo stato standard (caratterizzato da P° e T) la variazione di entalpia che accompagna il processo di formazione di 1 mole ^{di quella} sostanza pura [allo stato standard (P°, T)] a partire dagli elementi che la costituiscono, presi separati e nella loro forma di riferimento allo stato standard di interesse, dal forma di riferimento di un elemento ad uno stato standard ^{di interesse} P°, T e la fase più stabile di quell'elemento alla pressione di 1 bar e alla temperatura d'interesse T .

Consideriamo la reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Possiamo immaginarci di condurla in 2 modi diversi:



$\Delta H (1^\circ \text{ modo}) = \Delta H(1) = \Delta H_T^\circ$ per definizione di ΔH_T° e $\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{H}_{T,i}^\circ$

$\Delta H (2^\circ \text{ modo}) = \Delta H(2) + \Delta H(3)$. Per "3" è il processo di formazione di prodotti a partire dai loro elementi costituenti separati e nella forma di riferimento allo stato standard $\Rightarrow \Delta H(3) = c \Delta_f H_T^\circ(C) + d \Delta_f H_T^\circ(D)$. Per quanto riguarda $\Delta H(2)$, ^{nei loro elementi costituenti} ma sarà uguale a $-\Delta H(-2)$ dove 2 è il processo di dissociazione di a e b moli di reagenti mentre (-2) è il processo ad esso inverso $\Rightarrow (-2)$ è il processo di formazione di a e b moli di reagenti a partire dai loro elementi costituenti separati e nella forma di riferimento allo stato standard $\Rightarrow \Delta H(-2) = a \Delta_f H_T^\circ(A) + b \Delta_f H_T^\circ(B)$

Quindi $\Delta H(2) = -\Delta H(-2) = -a \Delta_f H_T^\circ(A) - b \Delta_f H_T^\circ(B)$

Se come l'entalpia è funzione di stato, si ha che $\Delta H(1^\circ \text{ modo}) = \Delta H(2^\circ \text{ modo})$
 $\sum_i \nu_i \tilde{H}_{T,i}^\circ = \Delta H_T^\circ = \Delta H(1) = \Delta H(2) + \Delta H(3) = -a \Delta_f H_T^\circ(A) - b \Delta_f H_T^\circ(B) + c \Delta_f H_T^\circ(C) + d \Delta_f H_T^\circ(D)$

Abbiamo quindi trovato che per la reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$, si può calcolare il $\Delta_r H_T^\circ$ a partire dalle entalpie standard di formazione di reagenti e prodotti. Per la reazione generica $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$ $\Delta_r H_T^\circ = -a \Delta_f H_T^\circ(A) - b \Delta_f H_T^\circ(B) - \dots + c \Delta_f H_T^\circ(C) + d \Delta_f H_T^\circ(D) + \dots$

Quindi per la reazione $\nu: 0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ si ha che $\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i)$ dove gli ν_i sono i coefficienti stechiometrici, positivi per i prodotti, negativi per i reagenti, mentre $\Delta_f H_T^\circ(A_i)$ sono le entalpie standard di formazione delle varie specie chimiche coinvolte.

Consideriamo la reazione già presa come esempio in precedente: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$. Vogliamo calcolare il $\Delta_r H_T^\circ$ (considerando come stato standard quello caratterizzato da $P^\circ, T \approx T_{amb.}$)

- 1) $C(s, \text{grafite}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ $\Delta_f H_T^\circ(CH_4) = \tilde{H}_T^\circ(CH_4) - \tilde{H}_T^\circ(C) - 2\tilde{H}_T^\circ(H_2)$
- 2) $O_2(g) \rightarrow O_2(g)$ $\Delta_f H_T^\circ(O_2) = \tilde{H}_T^\circ(O_2) - \tilde{H}_T^\circ(O_2) = 0$
- 3) $C(s, \text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_f H_T^\circ(CO_2) = \tilde{H}_T^\circ(CO_2) - \tilde{H}_T^\circ(C) - \tilde{H}_T^\circ(O_2)$
- 4) $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_f H_T^\circ(H_2O) = \tilde{H}_T^\circ(H_2O) - \tilde{H}_T^\circ(H_2) - \frac{1}{2} \tilde{H}_T^\circ(O_2)$

N.B. Notiamo che in tutte le reazioni di formazione, si è specificato la forma di riferimento dei vari elementi (allo stato standard di interesse): tra parentesi tonde, a pedice di ogni formula chimica, le reazioni inoltre sono state scritte in modo da ottenere 1 singola mole di prodotto (come deve essere in base alla definizione di entalpia standard di formazione) e ciò ha portato ad utilizzare un coefficiente stechiometrico non intero nella reazione.

$$\sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i) = 1 \cdot \Delta_f H_T^\circ(CO_2) + 2 \cdot \Delta_f H_T^\circ(H_2O) - 1 \cdot \Delta_f H_T^\circ(CH_4) - 2 \cdot \Delta_f H_T^\circ(O_2) = \tilde{H}_T^\circ(CO_2) - \tilde{H}_T^\circ(C) - \tilde{H}_T^\circ(O_2) + 2[\tilde{H}_T^\circ(H_2O) - \tilde{H}_T^\circ(H_2) - \frac{1}{2} \tilde{H}_T^\circ(O_2)] - [\tilde{H}_T^\circ(CH_4) - \tilde{H}_T^\circ(C) - 2\tilde{H}_T^\circ(H_2)] - 2[\tilde{H}_T^\circ(O_2) - \tilde{H}_T^\circ(O_2)] = \tilde{H}_T^\circ(CO_2) - \tilde{H}_T^\circ(C) - \tilde{H}_T^\circ(O_2) + 2\tilde{H}_T^\circ(H_2O) - 2\tilde{H}_T^\circ(H_2) - \tilde{H}_T^\circ(O_2) - \tilde{H}_T^\circ(CH_4) + \tilde{H}_T^\circ(C) + 2\tilde{H}_T^\circ(H_2) = \tilde{H}_T^\circ(CO_2) + 2\tilde{H}_T^\circ(H_2O) - 2\tilde{H}_T^\circ(O_2) - \tilde{H}_T^\circ(CH_4) = \sum_i \nu_i \tilde{H}_{T,i}^\circ = \Delta_r H_T^\circ$$

Ma se le entalpie standard di formazione per calcolare i calori di reazione è molto scomodo perché in fondo dalle tabelle termodinamiche che catalogano le entalpie standard di formazione di migliaia di composti chimici (da sfregare maggiore parte di queste tabelle sceglie come stato standard quello con $P^\circ = 1 \text{ bar}$ e $T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$ (continua a pag. 50)

Se fra 0K e la T di interesse osservano uno o più passaggi di fase, bisogna includere tutti i ΔS delle transizioni di fase. Ad esempio supponendo che a T_1 avvenga una transizione di fase da una forma solida cristallina ad un'altra, la formula precedente diventa:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_T^0 &= \tilde{S}_0^0 + \int_0^{T_1} \frac{\tilde{C}_p(1^a \text{ forma})}{T} dT + \Delta S(\text{trans. di fase}) + \int_{T_1}^T \frac{\tilde{C}_p(2^a \text{ forma})}{T} dT \quad (1 \text{ passaggio di fase}) \\ \tilde{S}_T^0 &= 0 + \int_0^{T_1} \frac{\tilde{C}_p}{T} dT + \frac{\Delta H}{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{\tilde{C}_p}{T} dT \quad \left[\text{dove } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ (vedi pag. 18)} \right] \end{aligned}$$

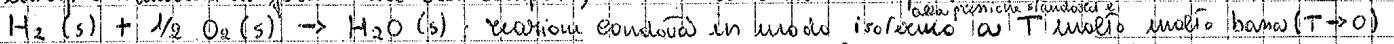
È importante notare che è possibile assumere $\tilde{S}_0^0 = 0$ per ogni elemento in modo **INDIPENDENTE**: questo perché non esistono reazioni chimiche nelle quali un elemento si interconverte in un altro, quindi assegnare il valore arbitrario 0 a $\tilde{S}_0^0(E)$ dove E è il generico elemento, non vincola in alcun modo gli \tilde{S}_0^0 di tutti gli altri elementi.

• **3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA** (Enunciato di Nernst-Simon): Per ogni processo isoterma che coinvolge sostanze in equilibrio interno (\Rightarrow non valgono le sostanze in fasi metastabili) la variazione di entropia tende a 0 per T che tende a 0.

$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ (Formulazione matematica) del 3° principio

Utilizzando il 3° principio siamo in grado di conoscere le entropie standard di formazione

C) di composti chimici. Per spiegare come si utilizza il 3° principio per la determinazione delle entropie standard di formazione dei composti, consideriamo un esempio:



Per questo processo si ha ovviamente che $\Delta S_T^0 = \tilde{S}_T^0(\text{H}_2\text{O}) - \tilde{S}_T^0(\text{H}_2) - 1/2 \tilde{S}_T^0(\text{O}_2)$ Ma sappiamo che per elementi puri a P^0 e $T \rightarrow 0$ $\tilde{S}_T^0 \equiv \tilde{S}_0^0 = 0$ quindi $\tilde{S}_{T \rightarrow 0}^0(\text{H}_2) = 0$ e $\tilde{S}_{T \rightarrow 0}^0(\text{O}_2) = 0$.

Di conseguenza $\Delta S_{T \rightarrow 0}^0 = \tilde{S}_{T \rightarrow 0}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Ma il 3° principio ci dice che $\Delta S = 0$ per $T \rightarrow 0$ quindi $\Delta S^0 = 0$ per $T \rightarrow 0$ e, in conclusione, $0 = \tilde{S}_{T \rightarrow 0}^0(\text{H}_2\text{O})$.

Lo stesso ragionamento si applica a tutti i composti chimici, quindi $\tilde{S}_0^0 = 0$ per tutti i composti a P^0 e $T \rightarrow 0\text{K}$.

D) di composti chimici a P^0 e T qualsiasi: $\tilde{S}_T^0 = \tilde{S}_0^0 + \Delta S(P^0 \rightarrow (P^0, T))$ dove $\Delta S(P^0 \rightarrow (P^0, T))$ è la variazione di entropia del processo che porta il composto che si sta considerando dal P^0 e $T = 0\text{K}$ al P^0 e T . Il calcolo di tale variazione è identico a quello della variazione di entropia ΔS per gli elementi. (Ricordarsi di includere i ΔS delle transizioni di fase)

Ricapitolando, abbiamo raggiunto i seguenti risultati per le entropie standard di formazione:

- Grazie ad una **CONVENZIONE** ($\lim_{T \rightarrow 0} \tilde{S}_T^0 = \tilde{S}_0^0 = 0$), abbiamo ricavato le entropie standard di formazione di elementi puri a P^0 e $T \rightarrow 0\text{K}$: $\tilde{S}_0^0 = 0$ \forall elemento. Abbiamo ovviamente riconosciuto la **LEGITIMITÀ** della convenzione.
- Grazie al 3° principio della Termodinamica ($\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$) e all'implicita definizione di ΔS_T^0 per una reazione di formazione di un composto (ΔS_T^0 è visto come la differenza fra la \tilde{S}_T^0 del prodotto e le \tilde{S}_T^0 dei reagenti), abbiamo ricavato le entropie standard di formazione di composti a P^0 e $T \rightarrow 0\text{K}$: $\tilde{S}_0^0 = 0$ \forall composto.
- Grazie alle formule per la valutazione di entropia fra due stati termodinamici, abbiamo ricavato le entropie standard di formazione di **ELEMENTI** e composti a P^0 e T generica.

Sappiamo quindi valutare tutti i $\Delta_f \tilde{S}_T^0$

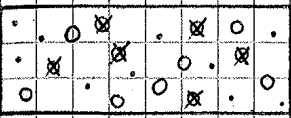
• **ENTROPIA STANDARD DI REAZIONE**: Siamo adesso in grado di definire l'entropia standard di reazione. Si ha che, per la generica reazione chimica:

$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ $\Delta_r \tilde{S}_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f \tilde{S}_{T,i}^0$ dove gli ν_i sono, come al solito, i coefficienti stechiometrici, positivi per i prodotti, negativi per i reagenti

(La formula è praticamente lo stesso di quella per l'entropia standard di reazione)

Ma che cosa rappresenta?

Essa rappresenta la variazione di entropia che accompagna il processo di reazione in cui un numero stechiometrico di reagenti puri e allo stato standard (P^0, T) si trasformano completamente in un numero stechiometrico di mole di prodotti puri, separati, e allo stato standard (P^0, T). Se la reazione è una reazione di formazione di sostanze pure a partire dai suoi elementi costituenti allo stato di riferimento allora si specifica nell'entropia standard di formazione.



Miscela di gas ideali:

$$PV = n_{tot} RT$$

$$T_i = T, V_i = V$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = x_i P$$

$T, V, P; i = 1, 2, 3, \dots$

Per il generico gas i all'interno della miscela $\mu_i = \mu_i(T, P, x_i)$. Tuttavia il gas ideale, non risentendo della presenza degli altri gas, è come se si trovasse "da solo" alla temperatura T alla pressione P_i , occupando il volume V . Quindi $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{da solo}} = \mu_i(T, P_i)$

Ma $\mu_i(T, P_i)$ è il potenziale chimico di un gas ideale puro. ~~Quindi~~

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^{\circ}}$$
 (vedi pag. 52) di conseguenza

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

dove μ_i° è il potenziale chimico standard del gas i , cioè il potenziale chimico del gas i allo stato standard.

Lo stato standard di un gas in miscela è definito da:
 $P = P^{\circ}, T = T$ della miscela, comportamento ideale, comportamento di i come se fosse puro

• EQUILIBRIO DI REAZIONE (CON REAGENTI E PRODOTTI TUTTI COSTITUITI DA GAS IDEALI).
 Consideriamo prima un caso semplice: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, dove A, B, C, D sono gas ideali.
 La condizione di equilibrio per questa reazione è $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ (vedi pag. 34). Quindi

- a) $\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0$ Ma ormai conosciamo l'espressione del potenziale chimico di un gas in miscela: l'equazione diventa:

- a) $\left[\mu_{T,A}^{\circ} + RT \ln \frac{P_A}{P^{\circ}} \right] - b \left[\mu_{T,B}^{\circ} + RT \ln \frac{P_B}{P^{\circ}} \right] + c \left[\mu_{T,C}^{\circ} + RT \ln \frac{P_C}{P^{\circ}} \right] + d \left[\mu_{T,D}^{\circ} + RT \ln \frac{P_D}{P^{\circ}} \right] = 0$

- a) $\mu_{T,A}^{\circ} - RT \ln \left(\frac{P_A}{P^{\circ}} \right)^a - b \mu_{T,B}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_B}{P^{\circ}} \right)^b + c \mu_{T,C}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_C}{P^{\circ}} \right)^c + d \mu_{T,D}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_D}{P^{\circ}} \right)^d = 0$

- a) $\mu_{T,A}^{\circ} - b \mu_{T,B}^{\circ} + c \mu_{T,C}^{\circ} + d \mu_{T,D}^{\circ} = + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^{\circ}} \right)^a + RT \ln \left(\frac{P_B}{P^{\circ}} \right)^b - RT \ln \left(\frac{P_C}{P^{\circ}} \right)^c - RT \ln \left(\frac{P_D}{P^{\circ}} \right)^d$

- a) $\mu_{T,A}^{\circ} - b \mu_{T,B}^{\circ} + c \mu_{T,C}^{\circ} + d \mu_{T,D}^{\circ} = -RT \left[\ln \left(\frac{P_C}{P^{\circ}} \right)^c + \ln \left(\frac{P_D}{P^{\circ}} \right)^d - \ln \left(\frac{P_A}{P^{\circ}} \right)^a - \ln \left(\frac{P_B}{P^{\circ}} \right)^b \right]$

Scrivendo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ come $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ ($\nu_i < 0$ per reagenti, $\nu_i > 0$ per prodotti), la quantità $-a\mu_{T,A}^{\circ} - b\mu_{T,B}^{\circ} + c\mu_{T,C}^{\circ} + d\mu_{T,D}^{\circ}$ può essere scritta come $\sum_i \nu_i \mu_{T,i}^{\circ}$ ($i \equiv A_i$).
 Per cui il precedente equazione si generalizza (ad una qualsiasi reazione) e l'equazione diventa:

$$\sum_i \nu_i \mu_{T,i}^{\circ} = -RT \ln \left[\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \right]$$

Introducendo quindi l'operatore prodotto Π :
 $\Pi_{i=1}^n a_i \dots a_n$ (l'equivalente della sommatoria, ma con l'operazione di prodotto). La formula appena trovata si generalizza ad una qualsiasi reazione chimica con reagenti e prodotti tutti costituiti da gas ideali, diventando:

$$\sum_i \nu_i \mu_{T,i}^{\circ} = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i} \right]$$

($\nu_i > 0$ prodotti, $\nu_i < 0$ reagenti)

Si come $\mu_i^{\circ} = G_i^{\circ}$ per una sostanza pura, si ha che $\sum_i \nu_i \mu_{T,i}^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i G_{T,i}^{\circ}$, ma

$$\sum_i \nu_i G_{T,i}^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} \quad \text{quindi} \quad \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i} \right]$$

cond. eq. reatt. chimica (con tutti gas ideali)

• COSTANTE DI EQUILIBRIO: A questo punto, introduciamo la costante standard di equilibrio K° :

$$K^{\circ} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

Grazie a quest'ultima identità, la formula precedentemente trovata per l'equilibrio di reazione chimica (in una reazione con reagenti e prodotti tutti costituiti da gas ideali) diventa:

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} \quad \text{da cui} \quad \ln K^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} \Rightarrow$$

$$K^{\circ} = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}} \Rightarrow \text{la } K^{\circ} \text{ è funzione della sola temperatura}$$

3) IN FUNZIONE DELLE FRAZIONI MOLARI: Essendo in una miscela di gas ~~ideali~~, si ha che la ^{pressione parziale} del singolo gas è $P_i = x_i \cdot P$. Consideriamo la seguente reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Per esso

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_C^c P^c \cdot x_D^d P^d}{x_A^a P^a \cdot x_B^b P^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} (P)^{c+d-a-b}$$

da cui si vede che $\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$ è la costante di equilibrio (in funzione delle frazioni molari) dimensionata K_x la sua unità di misura è quella della frazione molare elevata al numero corrispondente alla variazione di moli fra reagenti e prodotti.

$$K_p = K_x (P)^{c+d-a-b}$$

In generale, si ha che $K_x = \prod_i (x_i)^{\nu_i}$ e $K_p = K_x \cdot (P)^{\sum \nu_i}$. K_x dipende oltre che dalla temperatura, anche dalla pressione, per questo motivo non è conveniente come lo è la K_p . Del resto, l'utilizzo di K_p , K_c e K_x è soltanto un'aggiunta in quanto per l'equilibrio di reazione dove tutti i reagenti e prodotti sono gas ideali, bastano K_p e K_p .

• DISCUSSIONE QUALITATIVA DELL'EQUILIBRIO CHIMICO: Consideriamo la generica reazione chimica fra gas ideali $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \dots \rightleftharpoons \nu_1' P_1 + \nu_2' P_2 + \dots$ la costante di equilibrio standard in funzione delle pressioni parziali è:

$K_p^\circ = \frac{P_{P_1}^{\nu_1'} \cdot P_{P_2}^{\nu_2'} \cdot \dots}{P_{R_1}^{\nu_1} \cdot P_{R_2}^{\nu_2} \cdot \dots}$ Siccome le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti sono quantità positive, si ha ovviamente che $K_p^\circ > 0$. Ora, se K_p° è molto grande ($K_p^\circ \gg 1$) la quantità al numeratore deve essere molto più grande di quella al denominatore; questo significa che all'equilibrio le pressioni parziali dei prodotti sono più grandi di quelle dei reagenti: la reazione all'equilibrio è spostata completamente a destra, in favore dei prodotti. Viceversa, se K_p° è molto piccola ($K_p^\circ \ll 1$), il denominatore (quindi le pressioni parziali dei reagenti) è molto più grande del numeratore (ovvero le pressioni parziali dei prodotti): la reazione all'equilibrio è completamente spostata a sinistra, in favore dei reagenti. Un valore moderato di K_p° ($K_p^\circ \approx 1$) significa sostanzialmente equilibrio fra reagenti e prodotti. Ma la K_p° è legata al valore di $\Delta_r G^\circ$:

$$K_p^\circ = \frac{1}{e^{(\Delta_r G^\circ)/RT}}$$

Se $\Delta_r G^\circ \gg 0$, $e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \gg 1 \implies K_p^\circ \ll 1$ (reazione che favorisce i reagenti)
 Se $\Delta_r G^\circ \ll 0$, $e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \rightarrow 0 \implies K_p^\circ \gg 1$ (reazione che favorisce i prodotti)
 Se $\Delta_r G^\circ \approx 0$, $e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \approx 1 \implies K_p^\circ \approx 1$ (equilibrio reagenti-prodotti)

Volendo "quantificare" i valori di K_p° per avere un'idea approssimativa di quanto grandi o piccoli debbano essere per ^{capire se all'equilibrio è favorito} la reazione in un senso o nell'altro, si ha che:

per $K_p^\circ > 10^5 \implies$ reatt. completamente spostata a destra al raggiungimento dell'equilibrio
 per $K_p^\circ < 10^{-5} \implies$ reatt. completamente spostata a sinistra al raggiungimento dell'equilibrio

Di riflesso... si ha per $\Delta_r G^\circ$ che:

per $\Delta_r G^\circ < -12 RT \implies$ reatt. completamente spostata a destra al raggiungimento dell'equilibrio
 per $\Delta_r G^\circ > 12 RT \implies$ reatt. completamente spostata a sinistra al raggiungimento dell'equilibrio
 per $-12 < \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} < 12 \iff$ sostanziale equilibrio fra reagenti e prodotti: all'equilibrio la reazione è effettivamente "all'equilibrio".

Q. valori $\pm 12 RT$ sembrano poco ^{distanti da} rispetto a 10^5 e 10^{-5} , ma ciò dipende dal fatto che vi è una relazione esponenziale fra $\Delta_r G^\circ$ e K_p° . Per $T = 300 K$, $\pm 12 RT = \pm 30 kJ/mol$. \implies solo le reazioni in cui $-30 kJ/mol < \Delta_r G^\circ_{300} < 30 kJ/mol$ vedono un'equil. distribuzione di reagenti e prodotti.

Essendo, inoltre, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, per un processo isocoro
 - a bassa T : $\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ$
 - ad alta T : $\Delta_r G^\circ \approx -T \Delta_r S^\circ$

N.B. Quanto detto vale per tutte le reazioni, non solo quelle che coinvolgono i gas ideali!

- 1) Calcoliamo $\Delta_r G^\circ$ come $\sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{i,1}$
- 2) Calcoliamo K° usando $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$
- 3) Scriviamo K° in funzione delle pressioni parziali: $K^\circ = \prod_i (P_i / P^\circ)^{\nu_i}$
- 4) Calcoliamo le varie $P_{i,j}$ in funzione di ξ_{eq} .
 - A) Se la reazione è condotta a T e P fissate, allora $P_{i,j} = \nu_{i,j} \cdot P = (m_{i,j} / m_{TOT,j}) P$ dove $m_{i,j} = \nu_{i,1} + \nu_i \xi_{eq}$ e $m_{TOT,j} = \sum_i m_{i,j}$
 - B) Se la reazione è condotta a T e V fissate, allora $P_{i,j} = (m_{i,j} \cdot RT) / V$ dove $m_{i,j} = \nu_{i,1} + \nu_i \xi_{eq}$.
 Vediamo subito come tutto è riconducibile ad ξ_{eq}
- 5) Sostituiamo le $P_{i,j}$ nella formula per K° del punto 3 ed eguagliamo alla formula per K° del punto 2
- 6) Risolviamo rispetto ad ξ_{eq} da cui poi si possono ricavare le composizioni finali $m_{i,j}$.

• Esempio: Consideriamo una miscela di N_2O_4 ed NO_2 ; $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

N_2O_4 : specie 1. $m_{1,1} = 0,3 \text{ mol}$ $m_{1,2} ?$
 NO_2 : specie 2. $m_{2,1} = 0,5 \text{ mol}$ $m_{2,2} ?$

Supponiamo che la reazione avvenga a $T = 298 \text{ K}$ e $P = 2 \text{ atm}$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{298,i} = -1 \Delta_f G^\circ_{298,1} + 2 \Delta_f G^\circ_{298,2} = (-97,89 + 2 \cdot 51,31) \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{298} = 4,73 \text{ kJ/mol}$$

Ovviamente sappiamo che: $\Delta_r G^\circ < 0$: all'eq. la reac. è spostata a destra (più prodotti)
 $\Delta_r G^\circ = 0$: all'eq. reagenti e prodotti grosso modo si equivalgono
 $\Delta_r G^\circ > 0$: all'eq. la reac. è spostata a sinistra (più reagenti)

Essendo nel nostro esempio $\Delta_r G^\circ_{298}$ un valore grande ma molto piccolo ($-30 < 4,73 < 30$) dobbiamo aspettarci un sostanziale equilibrio reagenti - prodotti, dopo che la reazione ha raggiunto l'equilibrio.

$$m_{1,2} = m_{1,1} + \nu_1 \xi_{eq} = 0,3 - 1 \xi_{eq}$$

$$m_{2,2} = m_{2,1} + \nu_2 \xi_{eq} = 0,5 + 2 \xi_{eq}$$

$$m_{TOT,2} = m_{1,2} + m_{2,2} = 0,3 - \xi_{eq} + 0,5 + 2 \xi_{eq} = 0,8 + 1 \xi_{eq}$$

$$\Rightarrow \chi_{1,2} = m_{1,2} / m_{TOT,2} = (0,3 - \xi_{eq}) / (0,8 + \xi_{eq})$$

$$\Rightarrow \chi_{2,2} = m_{2,2} / m_{TOT,2} = (0,5 + 2 \xi_{eq}) / (0,8 + \xi_{eq})$$

$$P_{1,2} = \chi_{1,2} \cdot P \quad \Rightarrow \quad K^\circ = \prod_i (P_i / P^\circ)^{\nu_i} = \left(\frac{P_{1,2}}{P^\circ} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{P_{2,2}}{P^\circ} \right)^2 = \frac{P^\circ}{P_{1,2}} \cdot \frac{P_{2,2}^2}{P^\circ} = \frac{1}{P^\circ} \cdot \frac{P_{2,2}^2}{P_{1,2}}$$

$$K^\circ = \frac{1}{P^\circ} \frac{\chi_{2,2}^2 \cdot P^2}{\chi_{1,2} \cdot P} = \frac{P}{P^\circ} \frac{(0,5 + 2 \xi_{eq})^2}{(0,8 + \xi_{eq})} \cdot \frac{1}{(0,3 - \xi_{eq})} = \frac{P}{P^\circ} \frac{4 \xi_{eq}^2 + 2 \xi_{eq} + 0,25}{(0,24 + 0,3 \xi_{eq} - 0,8 \xi_{eq} - \xi_{eq}^2)}$$

$$K^\circ = \frac{P}{P^\circ} \frac{4 \xi_{eq}^2 + 2 \xi_{eq} + 0,25}{(-\xi_{eq}^2 - 0,5 \xi_{eq} + 0,24)} \quad \text{dove } \frac{P}{P^\circ} = \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ bar}} = \frac{1520 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}} = \frac{1520}{10^5}$$

$$\text{Ma } K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-(4,73 \text{ kJ/mol}) / (8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K})} = e^{-(4730 \text{ J/mol}) / 2477,5 \text{ J/mol}} = 0,148$$

$$\text{Dunque } 0,148 = \frac{P}{P^\circ} \frac{4 \xi_{eq}^2 + 2 \xi_{eq} + 0,25}{(-\xi_{eq}^2 - 0,5 \xi_{eq} + 0,24)} \Rightarrow \frac{1520}{10^5} \cdot 0,148 \cdot (-\xi_{eq}^2 - 0,5 \xi_{eq} + 0,24) = 4 \xi_{eq}^2 + 2 \xi_{eq} + 0,25$$

$$0,073 (-\xi_{eq}^2 - 0,5 \xi_{eq} + 0,24) - 4 \xi_{eq}^2 - 2 \xi_{eq} - 0,25 = 0$$

$$A(0,073 + 4) \xi_{eq}^2 - (0,0365 + 2) \xi_{eq} + (0,25 - 0,01752) = 0$$

$$+ 4,073 \xi_{eq}^2 + 2,0365 \xi_{eq} + 0,23248 = 0$$

$$\xi_{eq} = \frac{-2,0365 \pm \sqrt{4,147 - 3,7875}}{8,146} = \frac{-2,0365 \pm 0,59}{8,146} \Rightarrow \begin{matrix} \xi_{eq} = -0,323 \\ \xi_{eq} = -0,176 \end{matrix}$$

ξ_{eq} è del settore in quanto se fosse $\xi_{eq} = \xi_{eq} \Rightarrow m_{2,2} < 0$ IMPOSSIBILE

$$\text{Quindi } \xi_{eq} = -0,176 \Rightarrow \begin{matrix} m_{1,2} = 0,3 - 1 \cdot (-0,176) = 0,3 + 0,176 = 0,476 \text{ mol} \\ m_{2,2} = 0,5 + 2 \cdot (-0,176) = 0,5 - 0,352 = 0,148 \text{ mol} \end{matrix}$$

Per una DIMINUIZIONE DI TEMPERATURA ($dT < 0$) si ha che $dk_p > 0$. Nell'attimo prima della diminuzione $k_p = Q_p$, nell'attimo dopo $k_p + dk_p > Q_p$
 $Q_p < k_p$ la reazione si sposta a destra

Ricapitolando, l'effetto della temperatura sull'equilibrio di reazione è il seguente:

B) Effetto Pressione. Consideriamo, a titolo di esempio, la reazione tra gas ideali $A \rightleftharpoons 2B$. Aspettiamo che la reazione abbia raggiunto l'equilibrio, quindi, a T costante, raddoppiamo la pressione P .
 $\Rightarrow P(t_1)$ [t_1 = momento dopo aver appoiato la modifica al sistema relativo] = $2 \cdot P(t_0)$ [t_0 = momento prima di aver appoiato la modifica al sistema relativo]. Siccome $K_p = K_p(T)$ (cioè K_p è funzione della sola T) è dato che T è rimasta invariata, si ha che $K_p(t_0) = K_p(t_1)$. Per quanto riguarda il quoziente di reazione, si ha che $Q_p(t_0) = \frac{P_B^2(t_0)}{P_A(t_0)} = x_B^2 \cdot P^2(t_0) \cdot x_A^{-1} \cdot P^{-1}(t_0)$
 mentre $Q_p(t_1) = \frac{P_B^2(t_1)}{P_A(t_1)} = x_B^2 \cdot P^2(t_1) \cdot x_A^{-1} \cdot P^{-1}(t_1) = x_B^2 \cdot x_A^{-1} \cdot 4 \cdot P^2(t_0) \cdot 2^{-1} \cdot P^{-1}(t_0)$
 $Q_p(t_0) = \frac{x_B^2 \cdot P^2(t_0)}{x_A \cdot P(t_0)}$, $Q_p(t_1) = \frac{x_B^2 \cdot 2 \cdot P^2(t_0)}{x_A \cdot 2 \cdot P(t_0)}$ (All'istante t_0 $Q_p(t_0) = K_p(t_0)$, perché la reazione è all'equilibrio al momento t_0)
 È ovvio che $\frac{x_B^2 \cdot 2 \cdot P(t_0)}{x_A} > \frac{x_B^2 \cdot P(t_0)}{x_A} \Rightarrow Q_p(t_1) > Q_p(t_0) = K_p(t_0) = K_p(t_1)$.

Da conclusioni $Q_p(t_1) > K_p(t_1) \Rightarrow$ la reazione si sposta verso sinistra. È importante focalizzare l'attenzione sul fatto che la relazione di disuguaglianza $Q_p(t_1) > Q_p(t_0)$ avrebbe potuto essere di verso se i coefficienti stechiometrici della reazione fossero stati diversi...

Generalizziamo quindi il discorso alla generica reazione $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ che scriviamo per esteso come $0 \rightarrow -aA - bB - \dots + cC + dD$ indichiamo con $\Delta \nu$ la variazione del numero di moli che si verificano tra reagenti e prodotti ($\Rightarrow \Delta \nu = c + d + \dots - a - b - \dots$). Si ha che:

1) Se la Pressione P aumenta ($\Delta P > 0$), allora:

- per $\Delta \nu > 0$, la reazione si sposta a sinistra (come nell'esempio appena visto $A \rightleftharpoons 2B$)
- per $\Delta \nu = 0$, l'equilibrio di reazione permane e quindi la reazione non si sposta
- per $\Delta \nu < 0$, la reazione si sposta a destra

2) Se la pressione P diminuisce ($\Delta P < 0$), allora:

- per $\Delta \nu > 0$, la reazione si sposta a destra
- per $\Delta \nu = 0$, l'equilibrio di reazione permane e quindi la reazione non si sposta
- per $\Delta \nu < 0$, la reazione si sposta a sinistra

Dato che il volume della miscela di gas ideali in reazione è proporzionale al numero di moli ($V = (n_{tot} RT) / P \Rightarrow \Delta V = (\Delta \nu RT) / \Delta P$), i precedenti risultati si riassumono nella regola, molto semplice, qui enunciata:

"Un aumento (rispettivamente diminuzione) di pressione, a T costante, sposta l'equilibrio nella direzione in cui il volume del sistema ~~aumenta~~ diminuisce (rispettivamente aumenta)"

SOLUZIONI

Una soluzione è una miscela omogenea, vale a dire un sistema monofasico ma a più componenti. (N.B. Quanto stiamo per dire vale in linea di principio per tutte le soluzioni, solide, liquide o gassose che siano)

EtOH	$\left. \begin{matrix} V_1^* \\ V_2^* \end{matrix} \right\} V^*$	$\left. \begin{matrix} \text{EtOH} \\ + \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\} V$
H ₂ O		

Supponiamo di miscelare, a T e P costanti, m₁, m₂, ..., m_c moli rispettivamente delle sostanze 1, 2, ..., c [nell'esempio in figura abbiamo considerato solo due specie: etanolo ed acqua]. In generale, partendo da un sistema di componenti segregati ad un sistema degli stessi componenti miscelati, comporta una variazione delle proprietà estensive (V, U, H, S, A, G, Cp, Co). [Nel caso dell'esempio in figura, si ha banalmente che V₁ (V_{EtOH}) + V₂ (V_{H₂O}) ≠ V (V_{EtOH} + V_{H₂O})]

Ciascuna proprietà estensiva è funzione dello stato della soluzione che si sta considerando, stato che può essere specificato con le variabili T, P, m₁, m₂, ..., m_c. Detta Y la generica proprietà estensiva, si ha che Y = Y(T, P, m₁, m₂, ..., m_c) e pertanto

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial m_1}\right)_{T, P, m_{i \neq 1}} dm_1 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial m_c}\right)_{T, P, m_{i \neq c}} dm_c$$

dove m_i indica che ~~tutti~~ le moli di tutti i componenti sono mantenute costanti, mentre m_{i ≠ j} indica che le moli di tutti i componenti eccetto il j-esimo sono mantenute costanti. Definiamo quindi

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial m_j}\right)_{T, P, m_{i \neq j}} = \bar{Y}_j$$

come grandezza parziale molare, da cui la precedente formula diventa:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, m_i} dP + \sum_{j=1}^c \bar{Y}_j dm_j$$

Variazione della grandezza estensiva Y in una soluzione con c componenti.

$$dY = \sum_{j=1}^c \bar{Y}_j dm_j$$

Se T e P ^{rimangono} costanti, dT = 0 = dP, per cui: variazioni, a T e P costanti, della grandezza estensiva Y in una soluzione con c componenti.

Ogni grandezza parziale molare è il rapporto fra le variazioni infinitesime di due grandezze estensive e pertanto è una proprietà intensiva. Come ogni proprietà intensiva, ciascuna grandezza parziale molare può essere espressa come funzione di T, P e frazioni molari: $\bar{Y}_j = \bar{Y}_j(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c)$

VOLUMI PARZIALI MOLARI (IN SOLUZIONE) E VOLUME DELLA SOLUZIONE: Ricominciamo l'esempio precedente ~~con~~ dell'etanolo e dell'acqua, prima segregati e poi in soluzione.

EtOH	$\left. \begin{matrix} V_1^* \\ V_2^* \end{matrix} \right\} V^*$
H ₂ O	
T, P	$\left. \begin{matrix} V_1^* \\ V_2^* \end{matrix} \right\} V^*$
MISCELAZIONE	
EtOH + H ₂ O	$\left. \begin{matrix} V_1^* \\ V_2^* \end{matrix} \right\} V^*$
T, P	
(Soluzione)	V

Etanolo: specie chimica 1. m(EtOH) = m₁ V(EtOH) = V₁^{*}
 Acqua: specie chimica 2. m(H₂O) = m₂ V(H₂O) = V₂^{*}

Indichiamo con un asterisco * (ad apice) le grandezze che si riferiscono alle sostanze pure (da sole) o ai sistemi costituiti dai più componenti segregati (ovvero non miscelati). Di conseguenza indichiamo con V* le volumi del sistema [EtOH + H₂O] non miscelati. Abbiamo che:

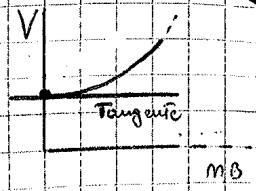
$$V^* = V_1^* + V_2^* = m_1 \bar{V}_1^* + m_2 \bar{V}_2^*$$

Indichiamo (semplicemente) con V il volume della soluzione [EtOH + H₂O]. Ovvero [EtOH + H₂O] miscelati. Essendo V estensivo, si ha che V = f(T, P, m₁, m₂); V è proporzionale alle moli totali, quindi per T, P e x₁, x₂ fissate si ha che V = f(T, P, x₁, x₂) · n_{tot}. => dV = f(T, P, x₁, x₂) · dn_{tot}. Ma dV (a T e P costanti) si può esprimere grazie alla formula ⁽¹⁾ con somma dei volumi parziali molari:

$$dV = \sum_{i=1}^c \bar{V}_i dm_i$$

dove, essendo m_i = x_i n_{tot} => dm_i = x_i dn_{tot} + dn_{tot} (N.B. in realtà dm_i = x_i dn_{tot} + dn_{tot}, ma dx_i = 0 perché abbiamo supposto costanti le frazioni molari)

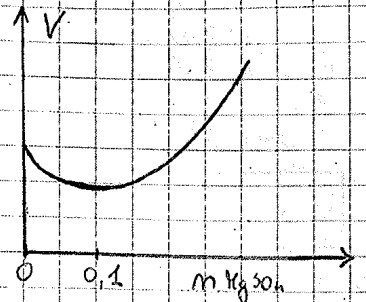
Il valore di \bar{V}_B nel limite per $m_B \rightarrow 0$ (rappresentato dalla pendenza della retta tangente al grafico di V nel punto $(0, V(0))$) rappresenta il volume parziale molare dell'etanolo nella soluzione infinitamente diluita. Esso si indica con il seguente simbolo: \bar{V}_B^∞



Consideriamo ~~una~~ alcune soluzioni acquose di acqua + soluto B a 25°C ed 1 atm. Si hanno i seguenti valori di \bar{V}_B^∞ [per alcuni soluti particolari]:

Soluto B	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄
\bar{V}_B^∞ [cm ³ /mol]	16,6	11,6	-7,0
\bar{V}_B^* [cm ³ /mol]	24,0	53,0	45,3

Un particolare, è interessante il caso del MgSO₄, ~~che~~ qui accanto è riportato il grafico. Si nota che $\bar{V}_{MgSO_4}^\infty > \bar{V}_{MgSO_4}^*$ per MgSO₄ compreso fra 0 e 0,1 approssimativamente. Ovvero si nota che il volume parziale molare del soluto di magnesio nella soluzione infinitamente diluita della soluzione acquosa infinitamente diluita di solfato di magnesio è maggiore del volume della soluzione acquosa di MgSO₄ contenente un numero di moli di MgSO₄ compreso fra 0 e 0,1. Questo perché, almeno inizialmente, le molecole di acqua si avvicinano fra loro e a quelle del soluto a causa del fenomeno della solvatazione (vedi pag. 82)



ESERCIZIO: Soluzioni di Acqua ed etanolo. T = 20°C, P = 1 atm

Acqua (H₂O) = specie chimica 1; m₁ = 3,87 mol
 Etanolo (EtOH) = specie chimica 2; m₂ = 0,514 mol
 m_{TOT} = m₁ + m₂ = (3,87 + 0,514) mol = 4,384 mol
 x₂ = m₂ / m_{TOT} = 0,117

Grazie ai grafici possiamo facilmente ricavare che:

\bar{V}_1 (per x₂ = 0,117) = 18,0 cm³/mol
 \bar{V}_2 (per x₂ = 0,117) = 52,5 cm³/mol

Utilizziamo la formula (3):

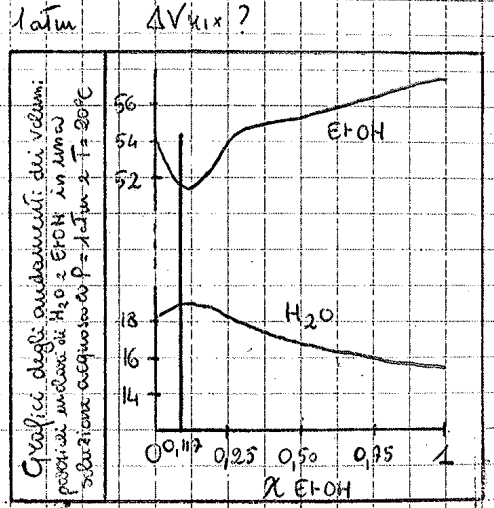
$V = m_1 \bar{V}_1 + m_2 \bar{V}_2 = (3,87 \cdot 18,0 + 0,514 \cdot 52,5) \text{ cm}^3 = 96,645 \text{ cm}^3$

$\bar{V}_1^* = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (il valore è noto)

$\bar{V}_2^* = (\text{Molar volume} / \text{densità}) = 46,07 \text{ g/mol} / 0,789 \text{ g/cm}^3 = 58,39 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$V^* = m_1 \bar{V}_1^* + m_2 \bar{V}_2^* = (3,87 \cdot 18 + 0,514 \cdot 58,39) \text{ cm}^3 = 99,67 \text{ cm}^3$

$\Delta V_{mix} = V - V^* = (96,645 - 99,67) \text{ cm}^3 = -3,025 \approx -3 \text{ cm}^3$



VOLUME MOLARE E VOLUME PARZIALE MOLARE: Il volume molare di una sostanza, è il volume occupato da una mole di quella sostanza. Si misura in [m³/mol] e può essere calcolato in 2 modi diversi: $\bar{V} = V/n$ (rapporto fra il volume occupato e le moli in esso contenute) oppure

$\bar{V} = \frac{M}{\rho}$ (massa molecolare o atomica [g/mol])
 (densità)

Il volume parziale molare (pag. 61) indica invece la variazione di volume di una soluzione al variare del numero di moli di un componente, mantenendo costanti T, P e le moli di tutti gli altri componenti.

Il volume \bar{V}_j^* di una sostanza j pura è pari a $m_j \bar{V}_j^*$

Per una sostanza pura possiamo considerarla come un caso speciale di soluzione monoposcente. \Rightarrow possiamo quindi escludere il volume parziale molare: $\bar{V}_j = (\partial V / \partial n_j)_{T,P,n_i}$ (n_i è stato omesso perché non vi sono altre specie chimiche oltre a j) $\text{Ma } V \equiv V_j^* = m_j \bar{V}_j^* \Rightarrow$

$\bar{V}_j = (\partial m_j \bar{V}_j^* / \partial n_j)_{T,P} = \bar{V}_j^*$. Quindi il volume parziale molare di una sostanza pura coincide con il volume molare della stessa sostanza.

$\bar{V}_j \equiv \bar{V}_j^*$ (M) per sostanze pure

- **VARIAZIONE DELLE GRANDEZZE TERMODINAMICHE A SEGUITO DELLA MISCELAZIONE:** Generalizzando la formula (8) di pag. 62, possiamo esprimere la variazione della generica grandezza termodinamica Y , che avviene col passaggio di C componenti da segregati a miscelati, come:

$$\Delta Y_{mix} = \sum_{i=1}^C m_i (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i^*) \quad \text{[dove } Y = V, U, H, S, A, G, C_p \text{]}$$

Ad esempio $\Delta G_{mix} = G - G^* = \sum_{i=1}^C m_i \bar{G}_i - \sum_{i=1}^C m_i \tilde{G}_i^* = \sum_{i=1}^C m_i (\bar{G}_i - \tilde{G}_i^*)$

oppure $\Delta H_{mix} = H - H^* = \sum_{i=1}^C m_i \bar{H}_i - \sum_{i=1}^C m_i \tilde{H}_i^* = \sum_{i=1}^C m_i (\bar{H}_i - \tilde{H}_i^*)$

Un'ottima scelta, per l'entalpia di miscelazione ΔH_{mix} si ha che, in un sistema chiuso a P costante, $\Delta H_{mix} \equiv q$ dove q è il calore scambiato dal sistema nel processo di miscelazione.

- **MISCELA DI GAS IDEALI:** In una miscela di gas ideali si ha che $PV = n_{tot} RT$ o l'equivalente $PV = (m_1 + m_2 + \dots + m_c) RT = m_1 RT + m_2 RT + \dots + m_c RT$

$$\Rightarrow V = \frac{m_1 RT}{P} + \frac{m_2 RT}{P} + \dots + \frac{m_c RT}{P} = \sum_{i=1}^C \frac{m_i RT}{P}$$

Ora $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \left[\frac{m_1 RT}{P} + \frac{m_2 RT}{P} + \dots + \frac{m_c RT}{P} \right] = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{m_i RT}{P} \right) + \dots + \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{m_c RT}{P} \right)$

È chiaro che tutti i termini ad eccezione di quello contenente il fattore m_i hanno derivata nulla per tanto $\bar{V}_i = \frac{\partial (m_i RT / P)}{\partial m_i} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$

Ma se il gas i fosse solo in miscela, si avrebbe $V_i = \frac{m_i RT}{P} \Rightarrow \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$

Quindi per la ~~gas in miscela ideale~~ ^{miscela di gas ideali}, si ha che il volume parziale molare del gas i -esimo, coincide con il volume molare che il gas i occuperebbe se fosse da solo nella miscela (DIMOSTRAZIONE ALTERNATIVA PER \bar{V}_i)

Per un gas in una miscela di gas ideali, si ha che il potenziale chimico del gas i -esimo è:

$$\mu_i = \mu_{i,T}^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{(vedi pag. 53)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left[\mu_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \right] = \frac{\partial \mu_{i,T}^0}{\partial P} + \frac{\partial}{\partial P} \left[RT \ln \left(\frac{P \cdot \frac{m_i}{m_{tot}}}{P^0} \right) \right]$$

ma $\mu_{i,T}^0 = \mu_{i,T}^0(T)$ cioè $\mu_{i,T}^0$ è funzione della sola T , quindi la sua derivata rispetto alla pressione è nulla.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) = 0 + \frac{\partial}{\partial P} \left[RT \left[\ln P + \ln \left(\frac{m_i}{m_{tot}} \right) \right] \right] = RT \left[\frac{\partial \ln P}{\partial P} + \frac{\partial \left[\ln \left(\frac{m_i}{m_{tot}} \right) \right]}{\partial P} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) = RT \left[\frac{1}{P} + 0 \right] = \frac{RT}{P}$$

Ma $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) = \bar{V}_i$ (vedi pag. 64) $\Rightarrow \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$

- **EQUAZIONE DI GIBBS - DUHEM:** Consideriamo una soluzione con C componenti. Sappiamo che $G = G(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$$

Supponiamo che la soluzione sia tenuta a T e P costanti: $\Rightarrow dT = 0, dP = 0 \Rightarrow dG = \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$ (A)

Sappiamo dalla formula (C) di pag. 64 che $G = \sum_{i=1}^C m_i \mu_i$. [A questo risultato si si può arrivare

in alternativa alla formula, usando il teorema di Eulero: $G = \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \cdot m_i = \sum_{i=1}^C \mu_i m_i$ 65

• Studiamo adesso due MODELLI FISICI che, seppure molto diversi, costituiscono un importante punto di partenza per lo studio delle soluzioni reali. I modelli in questione sono: Soluzioni ideali e Soluzioni ideali limitate di cui (N.B. Quanto stiamo per dire vale per le soluzioni con ^{LIQUIDE} o ^{COMBINATE} SOLVENTE LIQUIDE)

• **SOLUZIONE IDEALE** (dal punto di vista Termodinamico): Si definisce ideale una soluzione di c componenti; ^{equiva} ~~soluzione~~ per cui il potenziale chimico di ogni componente i -esimo (solvente ~~o soluto~~ che sia) si esprime come:

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

$\mu_i^*(T, P)$ è il potenziale chimico standard di i , cioè il potenziale chimico di i allo stato standard del componente i -esimo di una

soluzione ideale \bar{i} definito da: i puro, T e P della soluzione in cui i si trova (N.B. non P^0)

Ora facciamo le seguenti considerazioni: $\mu_i^*(T, P)$ è il potenziale chimico di i allo stato standard, quindi è il potenziale chimico di i puro a T e P (per definizione di stato standard in miscela ideale). Pertanto $\mu_i^*(T, P) \equiv \bar{G}_i^*(T, P)$ [il potenziale chimico di una sostanza pura coincide con la sua energia libera di Gibbs molare].

$\mu_i(T, P, x_i)$ è il potenziale chimico di i in miscela. Ma il potenziale chimico di una specie in miscela equivale alla sua energia libera di Gibbs parziale molare $\Rightarrow \mu_i(T, P, x_i) = \bar{G}_i$

$$\Rightarrow \bar{G}_i = \bar{G}_i^* + RT \ln x_i$$

- Per una soluzione $\Delta G_{mix} = \sum_{i=1}^c (\bar{G}_i - \bar{G}_i^*) \cdot n_i \Rightarrow \Delta G_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^*)$ dove ΔG_{mix} è il ΔG che ^{avviene} nel momento in cui i componenti della soluzione ideale si miscelano, passando dai reagenti ai miscelati. Sostituendo quanto ricavato precedentemente, otteniamo: $\Delta G_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{G}_i^* + RT \ln x_i - \bar{G}_i^*) \Rightarrow$

$$\Delta G_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i RT \ln x_i = RT \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i \Rightarrow \Delta G_{mix} = RT \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i \quad (\text{sol. id.})$$

Essendo $0 < x_i < 1$, si ha che $n_i \ln x_i < 0 \Rightarrow RT \cdot \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i < 0$ da variazioni di energia libera di Gibbs a seguito di miscelazione dei componenti di una soluzione ideale \bar{i} sempre negativa. Questo porta a mettere insieme i due o più componenti che possono formare una soluzione ideale, essi tendono a miscelarsi spontaneamente in quanto la soluzione ideale dei 2 o più componenti \bar{i} più stabile dei 2 o più componenti separati.

- Vogliamo adesso trovare ΔS_{mix} . $\Delta S_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{S}_i - \bar{S}_i^*)$

$$\bar{S}_i \stackrel{\text{(relazione ①)}}{=} - \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P = - \left[\frac{\partial (\bar{G}_i^* + RT \ln x_i)}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{-\partial \bar{G}_i^*}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial RT \ln x_i}{\partial T} \right)_P = \bar{S}_i^* - R \ln x_i$$

$$\Delta S_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{S}_i^* - R \ln x_i - \bar{S}_i^*) = \sum_{i=1}^c -n_i R \ln x_i \Rightarrow \Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i \quad (\text{sol. id.})$$

da variazioni di entropia \bar{i} ovviamente positiva ($0 < x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0 \Rightarrow -R \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i > 0$) altrimenti si andrebbe in contrasto con il secondo principio della termodinamica.

- $\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^*)$. Ma $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T \bar{S}_i$ (relazione ①) mentre

$$\bar{H}_i^* = \bar{G}_i^* + T \bar{S}_i^* \quad (\text{vedi pag. 21}) \Rightarrow \Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{G}_i + T \bar{S}_i - \bar{G}_i^* - T \bar{S}_i^*) \cdot m_i$$

$$(\bar{G}_i - \bar{G}_i^* + T (\bar{S}_i - \bar{S}_i^*)) = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix}$$

$$\text{Dunque } \Delta H_{mix} = (\Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix}) \sum_{i=1}^c n_i = \left(RT \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i - RT \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i \right) \cdot m_{tot} = 0$$

- $\Delta V_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{V}_i - \bar{V}_i^*)$. $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_T$ (relazione ②)

$$\Rightarrow \bar{V}_i = \left[\frac{\partial (\bar{G}_i^* + RT \ln x_i)}{\partial P} \right]_T = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^*}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial RT \ln x_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i^* + 0$$

$\Delta V_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{V}_i^* - \bar{V}_i^*) = 0$ Nelle soluzioni ideali non c'è quindi variazioni di volume a seguito della miscelazione che occorre per portare i componenti dai reagenti ai miscelati. Questo risultato non deve stupirci: ~~non~~ già ~~avviene~~ nelle miscele di gas

• LEGGE DI RAOULT:

Si abbia una soluzione liquida ideale in equilibrio con il suo vapore, che assumiamo di comporsi come una miscela di gas ideali. da condizione di equilibrio bifasico $\mu_i^V = \mu_i^L$

V	MISCELA DI GAS IDEALI (P)
	$x_1^V, x_2^V, \dots, x_i^V$ $(P_1), (P_2), \dots, (P_i)$
L	SOLUZIONE IDEALE
	$x_1^L, x_2^L, \dots, x_i^L$

Per una miscela di gas ideali: $\mu_i^V = \mu_i^{0,V}(T) + RT \ln [P_i/P^0]$

Per una soluzione ideale: $\mu_i^L = \mu_i^{*,L}(T,P) + RT \ln x_i^L$

$\Rightarrow \mu_i^{0,V}(T) + RT \ln [P_i/P^0] = \mu_i^{*,L}(T,P) + RT \ln x_i^L$ (A)

SISTEMA BIFASICO MONOCOMPONENTE

V	Vapore della specie i
	(P^*)
L	Liquido della specie i
	T, P^*

d'equilibrio di fase per la singola specie i è ovviamente $\mu_i^V = \mu_i^L$

Per il vapore si ha che $\mu_i^V = \mu_i^{0,V}(T) + RT \ln [P_i^*/P^0]$

Per il liquido si ha che $\mu_i^L = \mu_i^{*,L}(T, P^*)$ [P^* = tensione di vapore]

\Rightarrow per il sistema bifasico monocomponente i, l'equilibrio di fase è quindi dato da:

$\mu_i^{0,V}(T) + RT \ln [P_i^*/P^0] = \mu_i^{*,L}(T, P^*)$ (B)

A questo punto, eseguiamo la differenza (A) - (B):

$\mu_i^{0,V}(T) + RT \ln [P_i/P^0] - \mu_i^{0,V}(T) - RT \ln [P_i^*/P^0] = \mu_i^{*,L}(T, P) + RT \ln x_i^L - \mu_i^{*,L}(T, P^*)$

$RT(\ln [P_i/P^0] - \ln [P_i^*/P^0]) = RT \ln x_i^L + [\mu_i^{*,L}(T, P) - \mu_i^{*,L}(T, P^*)]$

$RT \ln \left[\frac{P_i/P^0}{P_i^*/P^0} \right] = RT \ln x_i^L + \frac{[\mu_i^{*,L}(T, P) - \mu_i^{*,L}(T, P^*)]}{RT}$

Per la quantità in parentesi quadra si ha:

$\mu_i^{*,L}(T, P) - \mu_i^{*,L}(T, P^*) = \Delta \mu_i^{*,L} = \Delta \tilde{G}_i^{*,L} = \tilde{G}_i^{*,L}(T, P) - \tilde{G}_i^{*,L}(T, P^*) = \int_{P^*}^P \left(\frac{\partial \tilde{G}_i^{*,L}}{\partial P} \right)_T dP$

Ma $\int_{P^*}^P \left(\frac{\partial \tilde{G}_i^{*,L}}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \Rightarrow \mu_i^{*,L}(T, P) - \mu_i^{*,L}(T, P^*) = \int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP$

Ritornando all'equazione, $\ln (P_i/P^*) = \ln x_i^L + \left[\int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \right] / RT$. Passando agli esponenziali

$(P_i/P^*) = e^{\ln x_i^L} \cdot e^{\left[\int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \right] / RT}$

$\Rightarrow \frac{P_i}{P^*} = x_i^L \cdot \exp \left\{ \left[\int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \right] / RT \right\}$ Il fattore $\exp \left\{ \left[\int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \right] / RT \right\}$ è chiamato fattore Poynting ed è circa 1 a basse P

Quindi, a basse pressioni, $\frac{P_i}{P^*} = x_i^L \cdot \exp \left\{ \left[\int_{P^*}^P \tilde{V}_i^* dP \right] / RT \right\} \approx x_i^L \cdot 1 = x_i^L$

$\Rightarrow \frac{P_i}{P^*} = x_i^L$ dunque $P_i = x_i^L P^*$ che è la legge di Raoult: in una soluzione ideale in equilibrio con il suo vapore, la pressione parziale esercitata dal vapore della i-esima componente è direttamente proporzionale alla frazione molare di i nel liquido e alla pressione di vapore P^* di i puro alla stessa temperatura della soluzione.

Ricordando che $P_i = P \cdot x_i^V$, la legge di Raoult può essere scritta come $x_i^V \cdot P = x_i^L \cdot P^*$

• LEGGE DI RAOULT PER UN SISTEMA BICOMPONENTE: (discussione del numero di variabili necessarie per lo studio del sistema)

V	y_1, y_2 $(P_1), (P_2)$
L	x_1, x_2

P = Pressione totale esercitata dal vapore in equilibrio con il suo liquido

y_i = frazione molare di i nella fase vapore

x_i = frazione molare di i nella fase liquido

P_i = Pressione parziale del componente i (nella fase vapore)

incognite

V	P_1^*	V	P_2^*
L	1	L	2

P_i^* = Tensione di vapore di i (cioè la pressione esercitata dal vapore di i in equilibrio con il suo liquido (le P_i^* sono note)

$P_1 = y_1 P, P_2 = y_2 P, P_1 + P_2 = P, y_1 P = x_1 P_1^*, y_2 P = x_2 P_2^*$

\Rightarrow si ha un Totale di 5 equazioni risolutive!! \Rightarrow almeno 3 dati devono essere noti

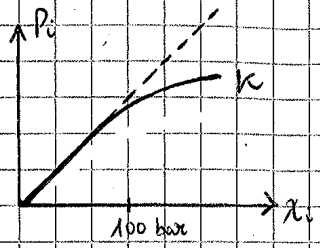
$$\ln [P_i / P^0 \cdot x_i^L] = [\mu_i^{o,L}(T,P) - \mu_i^{o,V}(T)] / RT \quad \text{Passando agli esponenziali,}$$

$$P_i / P^0 \cdot x_i^L = \exp \left\{ [\mu_i^{o,L}(T,P) - \mu_i^{o,V}(T)] / RT \right\}$$

$$P_i = x_i^L \cdot P^0 \cdot e^{\frac{\mu_i^{o,L}(T,P) - \mu_i^{o,V}(T)}{RT}} \quad \text{Il fattore } P^0 \cdot \exp \left\{ [\mu_i^{o,L}(T,P) - \mu_i^{o,V}(T)] / RT \right\} \text{ è chiamato costante di Henry e lo si indica con } K$$

Essendo $K = P^0 \cdot \exp \left\{ [\mu_i^{o,L}(T,P) - \mu_i^{o,V}(T)] / RT \right\}$ risulta chiaro che $K = K(T,P)$, da dipendenza dalla pressione K si vede nel potenziale chimico del liquido dell' i -esima specie chimica. Siccome i potenziali chimici delle fasi condensate variano di poco con la pressione, possiamo assumere che $\mu_i^{o,L} = \mu_i^{o,L}(T,P) = \mu_i^{o,L}(T)$ eccetto che ad alte pressioni (dove la dipendenza di $\mu_i^{o,L}$ da P non può più essere trascurata). Grazie a questa approssimazione, risulta che $K = K(T,P) = K(T)$

Possiamo a questo punto inferire che $P_i = x_i^L \cdot K(T)$ a pressioni non elevate, per i soluti di una soluzione idealmente diluita, da legge è nota come legge di Henry e ricordando che $P_i = x_i^V \cdot P$, essa può anche essere scritta come $x_i^V \cdot P = x_i^L \cdot K(T)$.



Il grafico qui accanto mostra come ad alte pressioni la legge di Henry non abbia più un andamento lineare, a causa della dipendenza di K da P .

Per quanto riguarda il solvente A , essendo l'equazione del suo potenziale identica a quella del potenziale chimico per il generico componente di una soluzione ideale, lo stesso ragionamento che ha portato alla legge di Raoult per i componenti di una soluzione ideale può essere applicato al solvente della soluzione idealmente diluita, portando:

$$P_A = P \cdot x_A^V = x_A^L \cdot P_A^* \quad \text{legge (di Raoult) per il solvente } A \text{ di una soluzione idealmente diluita}$$

\Rightarrow Per i solventi non c'è differenza se si trovano in soluzione ideale o in soluzione idealmente diluita, si usa in ogni caso la legge di Raoult.

Schematizziamo i risultati raggiunti. N.B. Con "soluti" d'ora in poi intendiamo soluti non elevati: questi infatti, anche nel limite di $x_A \rightarrow 1$, non seguono la legge di Henry in quanto i loro potenziali chimici non seguono la formula $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$

- 1) Soluti gassosi in solvente liquido:
 - } Legge di Raoult per il solvente
 - } Legge di Henry per i soluti
- 2) Per le miscele liquide:
 - A) Se i liquidi formano una miscela ideale
 - } Legge di Raoult per "il solvente"
 - } Legge di Raoult per "i soluti"
 - B) Se i liquidi sono molto diluiti in un liquido che funge da solvente
 - } Legge di Raoult per il solvente
 - } Legge di Henry per i soluti

3)

V	x_A^V
L	$x_1^L, x_2^L, \dots, x_n^L$

 Per soluti solidi disciolti in solvente liquido, siccome chiaramente i solidi sublimano, ci troviamo una situazione come quella qui accanto: nella fase gassosa c'è solo il vapore del solvente, quindi l'unica condizione di equilibrio rilevante è $\mu_A^L = \mu_A^V$; da questa discende quindi la legge di Raoult per il solvente.

NOTA: Le espressioni dei potenziali chimici ricavate per solvente e soluti di una miscela ideale valgono per tutto il range di composizioni possibili. Quelle ricavate per solvente e soluti di una miscela idealmente diluita valgono per un piccolo range di composizioni, con $x_A \approx 1$

2^a (convenzionale): viene utilizzata per soluzioni quando trattare un componente (il solvente liquido A) ^{NON-SEMPLICI: cioè bisogna} ~~differentemente~~ dagli altri componenti (i soluti: solidi, liquidi o gassosi: $i = 1, 2, \dots, N$)

- Per il solvente A, μ_A^0 è definito come il potenziale chimico di A, puro liquido, alle condizioni di T e P della miscela. Affinché A sia puro, $x_A \rightarrow 1$, ma $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(p_A x_A) \Rightarrow$ affinché $\mu_A = \mu_A^0$ in virtù della definizione di μ_A^0 deve essere $RT \ln(p_A x_A) = RT \ln(p_A \cdot 1) = 0$ cioè $\ln p_A = 1 \Rightarrow p_A = 1$ da convenzione 2 segue lo stato standard del solvente in modo che nel limite di infinita diluizione ($x_A \rightarrow 1$) il suo coefficiente di attività ^{tendendo a} ~~diventa~~ 1 ($p_A \rightarrow 1$)
- Per i soluti (solidi, liquidi o gassosi) lo stato standard è definito come segue: μ_i^0 (con i = soluto) è il potenziale chimico di i allo stato ^{in quello stesso stato di aggregazione che ha nel sistema} fittizio in cui i è puro ($x_i \rightarrow 1$) ^{sempre} le stesse forze intermolecolari di quando si trova in una soluzione idealmente diluita di solvente A ($\Rightarrow x_A \rightarrow 1$) In pratica facciamo valere il limite di infinita diluizione per tutte le composizioni $0 < x_i < 1$ e facciamo tendere x_i a 1. Ma $\mu_i^0 = \mu_i - RT \ln(p_i x_i)$ Affinché sia $\mu_i^0 = \mu_i$ deve essere $RT \ln(p_i x_i) = 0 \Rightarrow \ln(p_i x_i) = 0 \Rightarrow p_i x_i = 1$, Ma ~~mentre~~ ^{mentre} $x_A \rightarrow 1$ anche $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow p_i \cdot 1 = 1$ e $p_i = 1$

Dalle definizioni e dai ragionamenti svolti, segue che: soluzioni idealmente diluite \neq soluzioni NON ideali con la 2^a convenzione.

In particolare, possiamo dire che "una soluzione idealmente diluita è una soluzione NON ideale" con la 2^a convenzione per cui si ha $p_A = p_i = 1$. Quanto p_A e p_i differiscono da 1, indica quanto A ed $i = 1, 2, \dots, N$ discostano i loro comportamenti dai quelli che avrebbero in soluzione idealmente diluita come solvente e come soluti rispettivamente. La 2^a convenzione è detta convenzione asimmetrica perché, al contrario della 1^a, non tratta tutti i componenti allo stesso modo, ma distingue solvente dai soluti.

• **FUNZIONI DI ECCESSO**: di proprietà termodinamiche delle soluzioni liquide sono spesso espresse in termini di funzioni di eccesso. Consideriamo prima l'energia libera di Gibbs e poi generalizziamo il discorso. L'energia libera di Gibbs di eccesso G^{ex} è definita come la differenza tra l'effettiva energia G della soluzione e l'energia G^{id} ^{la soluzione} che avrebbe se fosse ideale alle stesse condizioni di T, P e con la stessa composizione; ricordando che $G = \sum_i m_i \mu_i$ (pag. 64 - ©) si ha che

$$G^{ex} = G - G^{id} = \sum_i m_i \mu_i - \sum_i m_i \mu_i^{id} = \sum_i m_i (\mu_i - \mu_i^{id})$$

Sostituiamo quindi in μ_i e μ_i^{id} le espressioni $\mu_i^0 + RT \ln(p_i x_i)$ e $\mu_i^0 + RT \ln(x_i)$ trovate per i potenziali chimici nella soluzioni ideali e non ideali.

$$G^{ex} = \sum_i m_i (\mu_i^0 + RT \ln(p_i x_i) - \mu_i^0 - RT \ln(x_i)) = \sum_i m_i RT \ln(p_i x_i / x_i)$$

$$\Rightarrow G^{ex} = \sum_i m_i RT \ln p_i = RT \cdot \sum_i m_i \ln p_i \Rightarrow \boxed{G^{ex} = RT \cdot \sum_i m_i \ln p_i}$$

La funzione G^{ex} può anche essere ricavata dalle quantità di miscelazione:

$$G^{ex} = G - G^{id} = G + G^* - G^* - G^{id} = G - G^* - (G^{id} - G^*) = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{id}$$

In generale, data Y la generica grandezza termodinamica, abbiamo che:

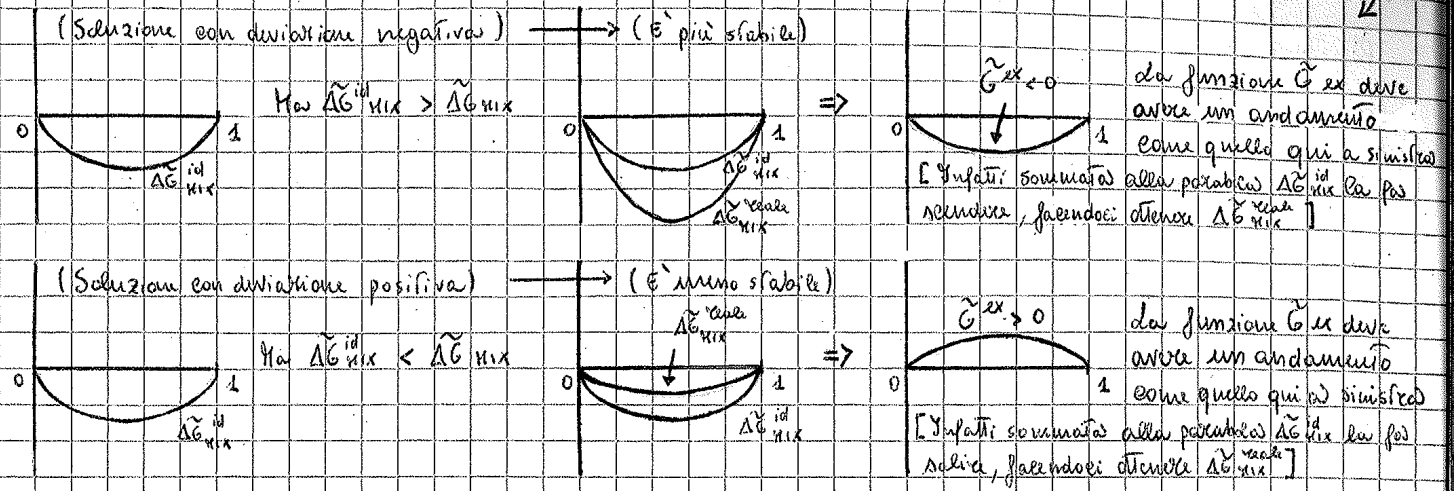
$$\boxed{Y^{ex} = Y - Y^{id}}$$

$$\boxed{Y^{ex} = \Delta Y_{mix} - \Delta Y_{mix}^{id}}$$

ILLO DI ATTIVITÀ DI MARGULES: Il modello di Margules è un semplice modello termodinamico atto a valutare l'energia libera di Gibbs di eccesso per una ~~soluzione~~ ^{binaria} miscela liquida.

Il primo grafico mostra l'andamento dell'energia libera di Gibbs molare per una soluzione binaria (A-B) in funzione della frazione molare di uno dei due componenti.

• **MODELLO DI ATTIVITA' DI MARGULES:** Sappiamo che $G^{ex} = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{id}$ (vedi pag. 75).
 Nelle soluzioni con deviazione negativa, $G < G^{id} \Rightarrow \Delta G_{mix} < \Delta G_{mix}^{id} \Rightarrow G^{ex} < 0$
 Nelle soluzioni con deviazione positiva, $G > G^{id} \Rightarrow \Delta G_{mix} > \Delta G_{mix}^{id} \Rightarrow G^{ex} > 0$



• Il modello di attività di Margules, permette di valutare in modo semplice l'energia libera di Gibbs di miscela: $G^{ex} = m \cdot \tilde{G}^{ex}$, dove \tilde{G}^{ex} è la parabola che abbiamo rappresentato nei nostri grafici. Ci sono vari modelli di Margules, ma ci limitiamo a quello con una sola costante. Secondo questo modello, la funzione G^{ex} è descritta da:

$\tilde{G}^{ex} = A \cdot x_1 \cdot x_2$ con x_i = frazione molare dei componenti i , A = costante.

$A > 0$ per le miscele con deviazione positiva dall'idealità (infatti la parabola è a valori positivi)
 $A < 0$ per le miscele con deviazione negativa dall'idealità (infatti la parabola è a valori negativi)

Partendo dal valore di G^{ex} per la miscela 1+2, si possono valutare i coefficienti di attività delle due sostanze: γ_1 e γ_2 . Da qui si comprende l'importanza dell'utilizzo dei modelli come quello di Margules, chiamati modelli correlativi. Adesso vediamo come valutare i due coefficienti.

Partiamo da $\Delta G_{mix}^{reale} = \Delta G_{mix}^{ideale} + G^{ex}$, da cui $G^{ex} = \Delta G_{mix}^{reale} - \Delta G_{mix}^{ideale}$.

$\Delta G_{mix}^{reale} = \sum_i m_i (\tilde{G}_i^{reale} - \tilde{G}_i^*)$; essendo $\tilde{G}_i^{reale} = \mu_i^{reale}$, si ha che $\Delta G_{mix}^{reale} = \sum_i m_i (\mu_i^{reale} - \tilde{G}_i^*)$
 $\Delta G_{mix}^{id} = \sum_i m_i (\tilde{G}_i^{id} - \tilde{G}_i^*)$; essendo $\tilde{G}_i^{id} = \mu_i^{id}$, si ha che $\Delta G_{mix}^{id} = \sum_i m_i (\mu_i^{id} - \tilde{G}_i^*)$

$\mu_i^{reale} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ mentre $\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ ($i = 1, 2$ componenti della miscela)

$\Delta G_{mix}^{reale} - \Delta G_{mix}^{id} = \sum_i m_i (\mu_i^{reale} - \tilde{G}_i^*) - \sum_i m_i (\mu_i^{id} - \tilde{G}_i^*) = \sum_i [m_i (\mu_i^{reale} - \tilde{G}_i^*) - m_i (\mu_i^{id} - \tilde{G}_i^*)]$

$\Delta G_{mix}^{reale} - \Delta G_{mix}^{id} = \sum_i m_i [\mu_i^{reale} - \tilde{G}_i^* - \mu_i^{id} + \tilde{G}_i^*] = \sum_i m_i [\mu_i^0 + RT \ln a_i - \mu_i^0 - RT \ln x_i]$

$\Delta G_{mix}^{reale} - \Delta G_{mix}^{id} = \sum_i m_i RT [\ln a_i - \ln x_i] = RT \sum_i m_i \ln (a_i/x_i) = RT \sum_i m_i \ln (\gamma_i/x_i)$

$\Rightarrow G^{ex} = \Delta G_{mix}^{reale} - \Delta G_{mix}^{id} = RT \sum_i m_i \ln \gamma_i = RT (m_1 \ln \gamma_1 + m_2 \ln \gamma_2) \Rightarrow$

$(\partial G^{ex} / \partial m_i)_{T,P,m_j \neq i} = RT \cdot \ln \gamma_i$

$G^{ex} = m_{TOT} \cdot \tilde{G}^{ex} = (m_1 + m_2) \cdot A \cdot x_1 \cdot x_2 = (m_1 + m_2) \cdot A \cdot \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \cdot \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} = \frac{A m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Quindi $\frac{A m_1 m_2}{m_1 + m_2} = G^{ex}$

A questo punto è possibile trovare γ_1 e γ_2 sfruttando la relazione $(\partial G^{ex} / \partial m_i)_{T,P,m_j \neq i} = RT \cdot \ln \gamma_i$.

$\mu_i = \mu_{i,x}^{\circ} + RT \ln (\gamma_{i,x} \cdot x_i)$ dove con $\gamma_{i,x}$ e $\mu_{i,x}^{\circ}$ indichiamo coefficiente d'attività e potenziale chimico standard in funzione della frazione molare. Sostituendo in x_i quanto prima trovato, $\mu_i = \mu_{i,x}^{\circ} + RT \ln (\gamma_{i,x} \cdot m_i \cdot M_A \cdot X_A)$. A questo punto occorre moltiplicare e dividere l'argomento del logaritmo per m° per non incorrere in "problemi dimensionali" con le prossime operazioni (gli argomenti dei logaritmi devono infatti essere privi di dimensioni fisiche). m° è la molalità standard (1 mol/kg)

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

Ribattezziamo $\gamma_{i,x} \cdot X_A$ come $\gamma_{i,m}$ e $[\mu_{i,x}^{\circ} + RT \ln (M_A m^{\circ})]$ come $\mu_{i,m}^{\circ}$ per esprimere coefficiente d'attività e potenziale chimico standard in funzione della molalità. Tutto ciò per ottenere una formula di μ_i funzione della molalità SPECULARE o quella ottenuta per μ_i in funzione della frazione molare:

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

$$\mu_{i,m} = \mu_{i,m}^{\circ} + RT \ln (\gamma_{i,m} \cdot m_i / m^{\circ})$$

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

• **SOLUZIONI (NON IDEALI) CON SOLUTI ELETTROLITI.** Un elettrolita è una sostanza che in soluzione si dissocia in ioni. Gli elettroliti possono essere classificati in diversi modi:

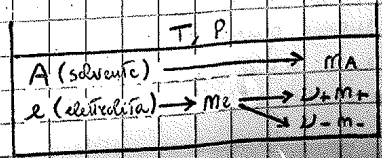
- 1) A seconda del comportamento che hanno in soluzione si distinguono in:
 - elettroliti forti, se si dissociano del tutto o quasi (quindi l'equilibrio della reazione di dissociazione è spostato a destra)
 - elettroliti deboli, se non si dissociano completamente, ma solo in parte.
- 2) Visti come soluti, a seconda dei loro costituenti, si distinguono in:
 - soluti ionici (o veri elettroliti), se costituiti da ioni di carica opposta. Appartengono a questa categoria tutti i solidi ionici (come ad esempio il cloruro di sodio, NaCl)
 - soluti ionogeni (o falsi elettroliti), se sono composti con legame covalente (come l'acido cloridrico HCl) che solo una volta immersi in un solvente, producono ioni di segno opposto per via di reazioni chimiche con le molecole di solvente.
- 3) A seconda del numero di ioni che possono rilasciare:
 - elettroliti binari, se dissociano in 2 ioni (di carica opposta). Ad esempio Na_2SO_4 dissocia in ioni positivi di Na^+ e ioni negativi di SO_4^{2-} , secondo la reazione $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$, rilasciando di fatto solo 2 specie ioniche (Na^+ e SO_4^{2-})
 - elettroliti che non sono binari, se dissociano in più di 2 ioni, rilasciando quindi più di 2 specie ioniche. Ad esempio $KNaSO_4$ non è binario perché dissocia in ioni Na^+ , K^+ e SO_4^{2-} , secondo la reazione $KNaSO_4 \rightarrow K^+ + Na^+ + SO_4^{2-}$.

• Restringiamo il nostro studio ad elettroliti forti binari, come $NaCl$, o Na_2SO_4 .
L'elettrolita forte binario non dissociato ha una formula chimica del tipo:

$M_{\nu+} X_{\nu-}$, dove M = catione, X = anione ($\nu+$ e $\nu-$ = numeri a pedice che nelle formule chimiche indicano quanti atomi di quell'elemento vi sono nel composto derivato spesso da formule stechiometriche)
ed in soluzione si dissocia secondo la reazione tipo: $M_{\nu+} X_{\nu-} \rightarrow \nu+ M^{\nu+} + \nu- X^{\nu-}$

Ad esempio $[Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}]$: $M = Na$, $\nu+ = 2$, $Z^+ = 1$; $X = SO_4$, $\nu- = 1$, $Z^- = -2$

1^a considerazione: Date le forti forze attrattive fra gli ioni in una soluzione, anche per soluzioni molto diluite non possiamo assumere un comportamento ideale. L'uso dei coefficienti di attività quando si ha o che fare con soluzioni di elettroliti è reso necessario dal fatto che tali soluzioni discostano notevolmente dall'idealità in qualunque caso.
2^a considerazione: gli ioni negativi e gli ioni positivi sono vincolati dal rispetto della neutralità della carica elettrica: non si può modificare il numero degli anioni senza modificare anche quello di cationi e viceversa. Cosa è o composta?



Assodato che stiamo esprimendo sia i potenziali chimici che i coefficienti di attività in funzione delle molalità, otteniamo la "m" a pedici di μ e γ :

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \left[\nu_+ \ln \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \right) + \nu_- \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right) \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \left[\ln \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \right)^{\nu_+} + \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right)^{\nu_-} \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \cdot \ln \left[\frac{\gamma_+^{\nu_+} m_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} m_-^{\nu_-}}{m^0{}^{\nu_+} \cdot m^0{}^{\nu_-}} \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln \left[\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}}{m^0{}^{\nu_+} \cdot m^0{}^{\nu_-}} \right]$$

Ragioniamo sulle molalità: $m_e = m_e / m \Delta H_A \Rightarrow$

$$m_+ = \frac{m_+}{m \Delta H_A} = \frac{\nu_+ m_e}{m \Delta H_A} = \nu_+ m_e \Rightarrow m_+ = \nu_+ m_e$$

$$m_- = \frac{m_-}{m \Delta H_A} = \frac{\nu_- m_e}{m \Delta H_A} = \nu_- m_e \Rightarrow m_- = \nu_- m_e$$

Definiamo il coefficiente stechiometrico medio $\nu_{\pm} = \frac{\nu_+ \nu_-}{\nu_+ + \nu_-}$, in analogia con quanto fatto per il coefficiente di attività. Si ha che la formula precedente diventa:

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln \left[\frac{\gamma_{\pm} (\nu_+ m_e)^{\nu_+} (m_e \nu_-)^{\nu_-}}{m^0{}^{\nu_+} m^0{}^{\nu_-}} \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln \left[\frac{\gamma_{\pm} \nu_+^{\nu_+} m_e^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m_e^{\nu_-}}{m^0{}^{\nu_+} m^0{}^{\nu_-}} \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln \left[\frac{\gamma_{\pm} \nu_{\pm}^{\nu_{\pm}} m_e^{\nu_+ + \nu_-}}{m^0{}^{\nu_+ + \nu_-}} \right]$$

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln \left[\gamma_{\pm} \nu_{\pm}^{\nu_{\pm}} \left(\frac{m_e}{m^0} \right)^{\nu_+ + \nu_-} \right]$$

Definiamo a questo punto:

il potenziale chimico standard dell'elettrolita nel nostro esempio: $\mu_e^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$
 e l'attività dell'elettrolita: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm}^{\nu_{\pm}} \left(\frac{m_e}{m^0} \right)^{\nu_+ + \nu_-}$

Il potenziale chimico standard μ_e^0 è il potenziale chimico dell'elettrolita allo stato standard definito come lo stato in cui l'elettrolita si trova a $P = T$ della soluzione e sperimenta le condizioni di trovarsi disciolto da sole molecole di solvente e (s: frazionamento della solita estrapolazione dalla diluizione infinita) utilizzati per tutti i soluti delle miscele non ideali (scelta con la convenzione di IUPAC)

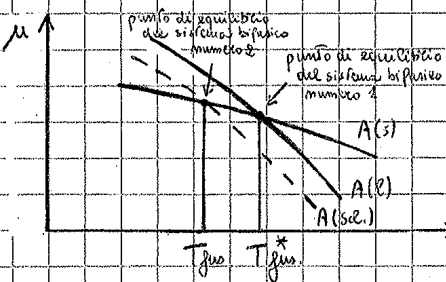
In conclusione: $\mu_{e,m} = \mu_{e,m}^0 + RT \ln a_{\pm,m}$

- **PROPRIETA' COLLIGATIVE:** Sono definite proprietà colligative quattro proprietà, o meglio, fenomeni fisici, che si verificano quando un soluto è aggiunto ad un solvente puro A, e quattro proprietà sono:
- 1) abbassamento della Tensione di vapore
 - 2) innalzamento ebullioscopico o innalzamento della Temperatura di ebollizione
 - 3) abbassamento crioscopico o abbassamento della Temperatura di congelamento
 - 4) pressione osmotica

3) **ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO:**

1	2
A (liquido)	A (liquido) + Z
A (solido)	A (solido)
P = cost. T [*] fus.	P = cost. T fus.

Consideriamo i due sistemi in figura: il primo contiene le due fasi di solido puro e liquido puro (di una generica sostanza A) in equilibrio ⇒ $\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l)$. Supponendo che la Pressione del sistema sia 1 atm, la sua temperatura (data la coesistenza di fasi solida e liquida) deve essere quella normale di fusione (o congelamento) ⇒ $T = T^*_{fus}$. Nel secondo sistema si hanno nuovamente due fasi della generica sostanza A in equilibrio, una sempre di solido puro, ma l'altra è una soluzione di A liquido (come solvente) ed una certa quantità di Z come soluto. dalle condizioni di equilibrio $\mu_A^*(s) = \mu_A(sol)$. Ricordando che $\mu_A(sol) = \mu_A^*(l) + RT \ln \gamma_A x_A = \mu_A^*(l) + RT \ln(\gamma_A x_A)$ si evince che le condizioni di equilibrio è diversa rispetto alla precedente e cost. pure la condizione del sistema (supponiamo sempre P = 1 atm). Che la T di equilibrio sia diversa, questo risulta anche dal grafico di μ_A in funzione di T: il punto di intersezione fra $\mu_A^*(s)$ e $\mu_A(sol)$ [cioè il punto di equilibrio del 1° sistema] ha ascissa (T^*_{fus}) maggiore di quella del punto di intersezione fra le curve $\mu_A^*(s)$ e $\mu_A^*(l)$, T_{fus} . [N.B. Che la curva $\mu_A(sol)$ giaccia al di sotto di questa $\mu_A^*(l)$ non vi sono dubbi dal momento che μ decresce al decrescere della frazione molare e x_A in (A+Z) è sicuramente minore di x_A in A puro] Quindi $T_{fus} > T^*_{fus}$ ovvero $T_{fus}(A \text{ puro}) > T_{fus}(A \text{ con soluto})$. Ma se $T_{fus} > T^*_{fus}$, quanto vale ΔT , ovvero l'abbassamento crioscopico?



Partiamo dalle condizioni di equilibrio del 2° sistema bifasico:

$$\mu_A(sol) = \mu_A^*(s) \Rightarrow \mu_A^*(l) + RT \ln \gamma_A x_A = \mu_A^*(s)$$

$$\Rightarrow RT \ln(\gamma_A x_A) = \mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)$$

-) Per le sostanze pure, $\mu = \tilde{G} \Rightarrow \mu_A^*(s) - \mu_A^*(l) = \tilde{G}_A^*(s) - \tilde{G}_A^*(l) = -(\tilde{G}_A^*(l) - \tilde{G}_A^*(s))$
-) $\tilde{G}_A^*(l) - \tilde{G}_A^*(s) = \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{G}_A^* = \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{H}_A^* - T \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{S}_A^*$
-) Siamo ragionando sul 2° sistema, che è a P = 1 atm e a T = T_{fus}, pertanto:
 $\tilde{G}_A^*(l) - \tilde{G}_A^*(s) = \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{H}_A^*(T_{fus}) - T_{fus} \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{S}_A^*(T_{fus})$
-) Siccome non vi è tanta differenza fra T_{fus} e T^{*}_{fus}, possiamo (con buona approssimazione), ritenere che ΔH e ΔS valutate alla T_{fus} siano le stesse di quelle valutate alla T^{*}_{fus}, quindi:
 $\tilde{G}_A^*(l) - \tilde{G}_A^*(s) = \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{H}_A^*(T^*_{fus}) - T_{fus} \Delta_{s \rightarrow l} \tilde{S}_A^*(T^*_{fus})$
-) $\Delta_{s \rightarrow l} \tilde{H}_A^*(T^*_{fus}) = \Delta_{fus} \tilde{H}_A^*$
-) $\Delta_{s \rightarrow l} \tilde{S}_A^*(T^*_{fus}) = \Delta_{fus} \tilde{S}_A^* = (\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* / T^*_{fus})$ vedi pag. 18

$$\Rightarrow RT \ln(\gamma_A x_A) = -(\tilde{G}_A^*(l) - \tilde{G}_A^*(s)) = -[\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* - T_{fus} \Delta_{fus} \tilde{S}_A^*] = -[\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* - T_{fus} \left(\frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{T^*_{fus}} \right)]$$

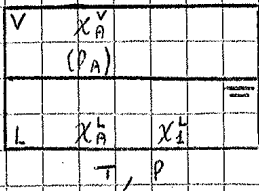
$$RT \ln(\gamma_A x_A) = -\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* \left(1 - \frac{T_{fus}}{T^*_{fus}} \right) \quad (\text{con } T = T_{fus}) \Rightarrow$$

$$\ln(\gamma_A x_A) = -\frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{R T_{fus}} \left(1 - \frac{T_{fus}}{T^*_{fus}} \right) = -\frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T^*_{fus}} \right)$$

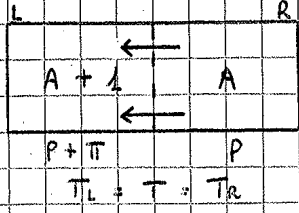
$$\ln(\gamma_A x_A) = -\frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{R} \left(\frac{T^*_{fus} - T_{fus}}{T_{fus} \cdot T^*_{fus}} \right)$$

Dato che T_{fus} non differisce molto da T^{*}_{fus}, possiamo approssimare $T_{fus} \cdot T^*_{fus} \approx (T^*_{fus})^2$.
Supponiamo quindi che la soluzione di solvente A e soluto Z sia molto diluita...
-) grande diluizione ⇒ $\gamma_A \rightarrow 1 \Rightarrow \ln(\gamma_A x_A) = \ln x_A$
-) la presenza di due soli componenti (A e Z) comporta che $x_A = 1 - x_Z \Rightarrow \ln x_A = \ln(1 - x_Z)$
-) una $x_Z \rightarrow 0$ perché la soluzione è molto diluita: per $x \rightarrow 0 \ln x = (x-1) - (x-1)^2/2 + \dots$ per lo serie di Taylor, quindi per $x_Z \rightarrow 0 \ln(1 - x_Z) \approx (1 - x_Z - 1) - \dots + \dots$ etc.

1) **ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE**: Consideriamo una soluzione bicomponente, di solvente A e soluto non volatile B (non volatile = il suo contributo alla pressione di vapore del sistema è nullo). Si ha che P (pressione di vapore del sistema) = $P_A + P_B \approx P_A$ $P_A = \gamma_A x_A^L \cdot P_A^*$ per la legge di Raoult modificata (pag. 76) con P_A^* tensione di vapore di A puro (senza soluti). Il cambio della Tensione di vapore T_{eq} A puro e A con soluto è dato da $\Delta P = P - P_A^*$
 $\Rightarrow \Delta P = P_A - P_A^* = \gamma_A x_A^L P_A^* - P_A^* = P_A^* (\gamma_A x_A - 1)$



2) **PRESSIONE OSMOTICA**: Supponiamo di avere un sistema come quello in figura: due compartimenti L (left) ed R (right) di uno stesso contenitore sono separati da una membrana semipermeabile ad A, ma non ad "1". Nell'ambiente R abbiamo puro A liquido, mentre in L abbiamo A + 1 (dove 1 è un generico soluto); la temperatura nei due ambienti è la stessa e pari a T. ~~La soluzione A è~~ all'inizio del nostro esperimento (cioè non appena mettiamo L ed R in contatto), si verifica ^{quindi} uno spostamento di A da R (A puro) ad L (A + 1 soluto) fino a quando $\mu_A^{(sol.)} = \mu_A^*(l)$. Detta P la pressione iniziale dei due ambienti, è chiaro che l' iniziale spostamento di A da R ad L provochi un incremento della pressione P nello scompartimento L: all'equilibrio si avrà $P = P$ in R e $P = P + \pi$ in L. La condizione di equilibrio è $\mu_A^{(sol.)} = \mu_A^*(l)$ dove $\mu_A^{(sol.)} = \mu_A^0 + RT \ln(\gamma_A \cdot x_A^{(sol.)})$ ovvero $\mu_A^{(sol.)} = \mu_A^*(l) (T, P + \pi) + RT \ln(\gamma_A \cdot x_A^{(sol.)})$



$\Rightarrow \mu_A^{(sol.)} (T, P + \pi) + RT \ln(\gamma_A x_A^{(sol.)}) = \mu_A^*(l) (T, P)$ [Cond. di equilibrio]

Supponendo che la soluzione sia molto diluita, utilizzando lo stesso ragionamento fatto per l'abbassamento viscosimetrico, troviamo che $\ln(\gamma_A x_A^{(sol.)}) = -x_1$ \Rightarrow

$\Rightarrow \mu_A^{(sol.)} (T, P + \pi) - \mu_A^{(sol.)} (T, P) = RT (-x_1)$ [$\mu \approx G$ per sostanze pure]

$\Rightarrow G_A^{(sol.)} (T, P + \pi) - G_A^{(sol.)} (T, P) = RT x_1$

$\Rightarrow \int_P^{P+\pi} \left(\frac{\partial G_A^*}{\partial P} \right)_T dP = RT x_1$ [$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \tilde{V}$ (vedi pag. 26)]

$\Rightarrow \int_P^{P+\pi} \tilde{V}_A^* dP = RT x_1 = RT \frac{m_1}{m_{tot}}$

$\tilde{V}_A^* \int_P^{P+\pi} dP = RT \frac{m_1}{m_1 + m_A} = RT \frac{m_1}{m_A}$ perché, essendo la soluzione molto diluita $m_1 + m_A \approx m_A$

$\tilde{V}_A^* (P + \pi - P) = RT \frac{m_1}{m_A}$

$\pi = \frac{RT}{\tilde{V}_A^*} \frac{m_1}{m_A} = \frac{RT \cdot m_1}{V_A^{(tot)}} = RT \cdot c_1$ [dove c_1 (concentrazione) = $\frac{m_1}{V_A^{(tot)}}$]

$\Rightarrow \pi = RT c_1$ Equazione di Van't Hoff. Ma che cosa è π ? π è la pressione osmotica, definita come la pressione aggiuntiva che bisogna applicare alla soluzione per rendere i potenziali chimici di A puro ed A in soluzione uguali fra loro, in modo da raggiungere l'equilibrio materiale per A alla membrana.

Questa equazione è stata ricavata per soluzioni molto diluite. Tuttavia funziona abbastanza bene anche per soluzioni (di non elettroliti) di concentrazioni moderate, in questi casi è molto più conveniente utilizzare formule modificate della stessa equazione di Van't Hoff.

Ricordando che densità = massa/volume ($\Rightarrow \rho_1 = W_1/V_1$), possiamo definire una densità in soluzione come $\rho_1 = W_1/V_{soluzione}$; ma in una soluzione idealmente diluita, $V_{soluzione}$ è circa uguale a $V_{solvente} \Rightarrow \rho_1 = W_1/V_A$. Ha $W_1 = m_1 \cdot M_1$ (dove M_1 è la massa molare) $\Rightarrow \rho_1 = m_1 M_1 / V_A = c_1 M_1 \Rightarrow \rho_1 = c_1 M_1$ cioè $c_1 = \rho_1 / M_1$

$\Rightarrow \pi = RT \frac{\rho_1}{M_1}$ Questa formula è molto utile perché è sempre possibile calcolare la massa molare di una specie chimica. Per quanto riguarda ρ_1 , l'abbiamo definita densità perché ha la stessa unità di misura della densità ed è stata ricavata con una formula analoga a quella densità; tale grandezza è in realtà definita concentrazione massica e confonderemo uno dei tanti modi per esprimere la concentrazione di una soluzione.

$$[\mu_i^{o,l}(P) - \mu_i^{o,l}(P_{vi})] = \Delta \mu_i^{o,l} |_{P_{vi}} = \int_{P_{vi}}^P \left(\frac{\partial \mu_i^{o,l}}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \quad (\text{vedi pag. 64})$$

$$\Rightarrow \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP + RT \ln a_i = RT \ln \left[\frac{f_i(P, T, y_i)}{f_i^*(P_{vi}(T))} \right] \quad \text{Dividendo tutto per } RT, \dots$$

$$\frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP + \ln a_i = \ln \left[\frac{f_i(P, T, y_i)}{f_i^*(P_{vi}(T))} \right]$$

$$\Rightarrow e^{\left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP + \ln a_i \right\}} = e^{\left\{ \ln \left[\frac{f_i(P, T, y_i)}{f_i^*(P_{vi}(T))} \right] \right\}}$$

$$\Rightarrow e^{\left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \right\}} \cdot e^{\ln a_i} = e^{\left\{ \ln \left[\frac{f_i(P, T, y_i)}{f_i^*(P_{vi}(T))} \right] \right\}}$$

$$\exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \right\} \cdot a_i = \left[\frac{f_i(P, T, y_i)}{f_i^*(P_{vi}(T))} \right]$$

$$\Rightarrow f_i(T, P, y_i) = \textcircled{a_i} \cdot f_i^*(P_{vi}(T)) \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \right\}$$

Condizioni di equilibrio

$$[a_i = \bar{a}_i(T, P, x_i) = \gamma_i x_i]$$

Adesso cerchiamo di semplificare la formula appena ricavata:

- A pressioni basse, $P < 20 \text{ bar}$, $\exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \right\} \approx 1$

- Spesso la miscela di gas può essere assunta come una miscela di gas ideali, per cui $f_i(T, P, y_i) \approx P y_i$ (in un gas ideale, la fugacità coincide con la sua pressione parziale) $f_i^*(P_{vi}, T) \approx P_{vi}(T)$ (la fugacità di un gas puro ideale coincide con la pressione da esso esercitata in equilibrio col suo liquido, ovvero coincide con la sua tensione di vapore)

- Se la soluzione è ideale, ^{o idealmente diluita} allora $\gamma_i = 1$ quindi $a_i = 1 \cdot x_i = x_i$

Quindi ricapitolando, ^{sfruttando queste informazioni} le condizioni di equilibrio per un sistema bifasico liquido-vapore ad N componenti è:

1) $f_i(T, P, y_i) = \gamma_i x_i f_i^*(P_{vi}(T)) \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \bar{V}_{i,l} dP \right\}$ miscela di gas reali
soluzione non ideale
Pressione qualsiasi

2) $f_i(T, P, y_i) = \gamma_i x_i f_i^*(P_{vi}(T))$ miscela di gas reali
soluzione non ideale
 $P < 20 \text{ bar}$

3) $P y_i = \gamma_i x_i P_{vi}(T)$ miscela di gas ideali
soluzione non ideale
 $P < 20 \text{ bar}$

4) $P y_i = x_i P_{vi}(T)$ miscela di gas ideali
soluzione ideale o idealmente diluita
 $P < 20 \text{ bar}$

la frazione molare Totale di B x_B coincide con la frazione molare di B nel liquido, in quanto B è praticamente amorfo quasi tutto liquido $\Rightarrow x^L_B = x_B$

Quindi $P = x_B P_B^* + (1-x_B) P_C^*$ (Eq. linea superiore D D' D'')
 Qual è l'equazione di F' F' F''? ~~Si preferisce a~~ ~~capire di cosa è~~ ~~quindi x^L_B che non si trovano P in funzione di x^L_B in quanto questa~~
~~operazione, conoscere x^L_B (o con pure y_B) a partire da x_B , si preferisce lasciare P in funzione di~~
 x^L_B quindi $P = x^L_B P_B^* + (1-x^L_B) P_C^* = x^L_B P_B^* + P_C^* - x^L_B P_C^* = P_C^* + (P_B^* - P_C^*) x^L_B$
 $\Rightarrow P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*) x^L_B$ (Eq. linea superiore D' D' D'')

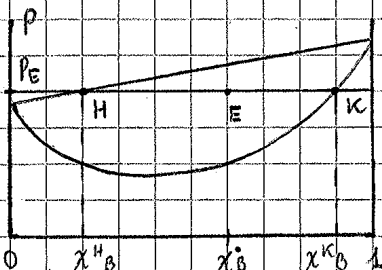
Qual è l'equazione della linea inferiore, F' F' F''? Basta trovare un'espressione che esprima di esprimere P in funzione di y_B (sta volta possiamo prendere l'equazione precedente ed esprimere x^L_B in funzione di y_B). Per la legge di Raoult, $P_B = y_B P = x^L_B \cdot P_B^*$
 $\Rightarrow x^L_B = y_B \cdot P / P_B^*$ Sostituendo nell'eq. della linea superiore, otteniamo:
 $P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*) \cdot y_B \cdot P / P_B^* = P_C^* + y_B P - y_B P P_C^* / P_B^* \Rightarrow P \cdot P_B^* = P_C^* P_B^* + y_B P P_B^* - y_B P P_C^*$

quindi $P(P_B^* - y_B P_C^* + y_B P_B^*) = P_C^* P_B^*$, da cui

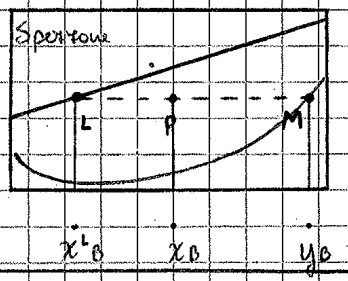
$$P = \frac{P_C^* P_B^*}{P_B^* + y_B(P_C^* - P_B^*)}$$
 (Eq. linea inferiore F' F' F'')

• REGOLA DELLA LEVA:

Consideriamo di trovarci nel punto E (in figura) della zona bifasica. Possiamo rapidamente conoscere la frazione molare Totale di B al punto E: essa è uguale ad x_B . Ma quanto B è in fase vapore e quanto in fase liquida? Ovvero, quali sono x^L_B e y_B ?
 Al punto E il sistema ha pressione P_E ! Troviamo il valore di pressione P_E sulle due curve: punti H e K; a questo punto, in virtù delle due relazioni prima trovate, (quelle di P espresso in funzione di x^L_B e y_B) subito ricaviamo x^L_B ed y_B al punto E: esse sono pari ad x^L_B ed x^K_B .



In pratica per sapere frazioni di liquido e di vapore in un generico punto ~~di zona bifasica~~ basta tracciare l'isobora passante per quel punto, intersecarla con le linee del diagramma di stato e prendere le due ascisse di due punti di intersezione.

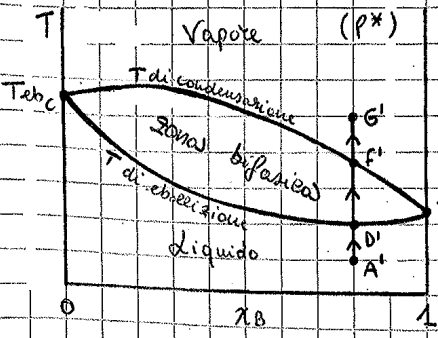


Ricaviamo ad ora una relazione che lega la posizione del generico punto P della zona bifasica alle frazioni molari x^L_B ed y_B . Dato:
 m^L_B le moli liquide di B
 m^V_B le moli gassose di B
 m^{Tot}_B le moli Totali di B nella miscela binaria B+C
 è chiaro che: $m^L_B \cdot x^L_B + m^V_B \cdot y_B = m^{Tot}_B \cdot x_B$
 $\Rightarrow m^L_B x^L_B + m^V_B y_B = (m^L_B + m^V_B) \cdot x_B$
 $\Rightarrow m^L_B \cdot x^L_B + m^V_B y_B = m^L_B x_B + m^V_B x_B$

$m^L_B x^L_B - m^L_B x_B = -m^V_B y_B + m^V_B x_B$
 $m^L_B (x^L_B - x_B) = m^V_B (x_B - y_B)$
 $\frac{m^L_B}{m^V_B} (x_B - x^L_B) = \frac{m^V_B}{m^L_B} (y_B - x_B)$
 Essendo $x_B - x^L_B = \overline{LP}$ e $y_B - x_B = \overline{PM}$, otteniamo

$$m^L_B \cdot \overline{LP} = m^V_B \cdot \overline{PM}$$
 regola della leva (applicabile in qualsiasi diagramma)

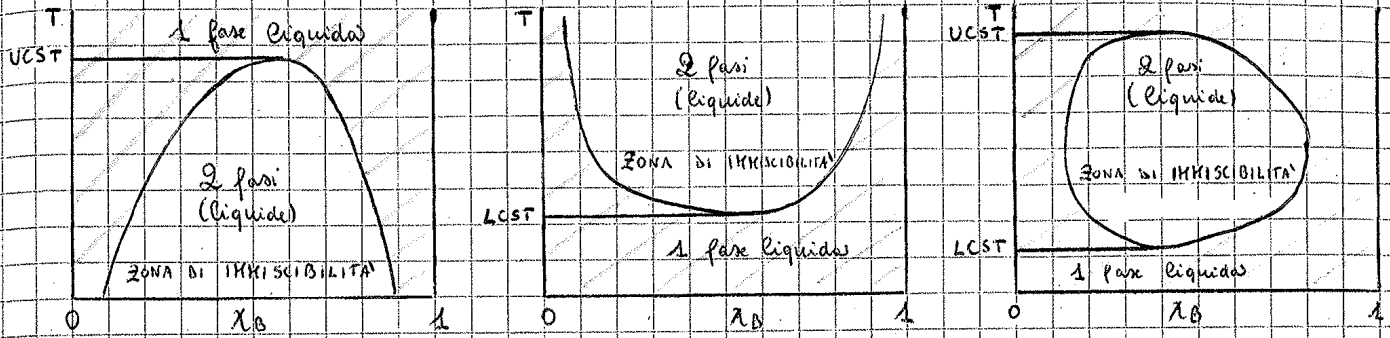
• 1 A 2 COMPONENTI (B+C), LIQUIDO (ideale) + VAPORE (ideale); diagramma T-x



Il diagramma che descrive il comportamento di un sistema a 2 componenti nelle fasi liquido e gassosa, Tenendo P costante ($P = P^*$) (ossia il diagramma T-x) ha un aspetto come quello raffigurato qui a sinistra. Rispetto al diagramma P-x sono invertite le posizioni di puro liquido e puro vapore (in quanto a T alte le sostanze evaporano, mentre a T moderate sono in fase liquida). È da notare che la T di ebollizione della miscela a $x_B = 0$ (cioè quando vi è solo componente C) coincide con la T di ebollizione della specie chimica C; similmente quando $x_B = 1$ (non vi è presenza di componente C) la T di ebollizione della miscela altro non

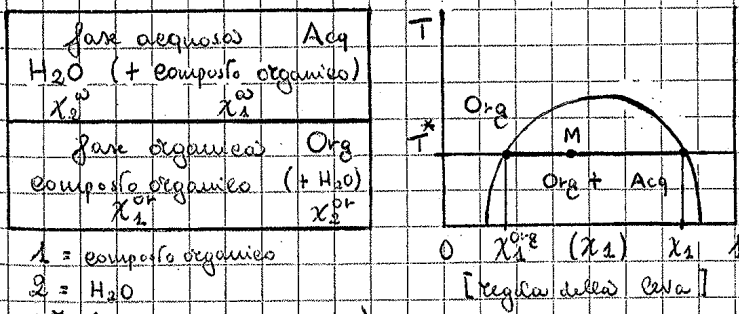
2 A d [2 COMPONENTI (B+C), LIQUIDO + LIQUIDO]

- Supponiamo di mescolare insieme acqua ed etanolo. Otteniamo ^{sempre} indipendentemente dalle quantità dell'uno e dell'altro un sistema monofase (liquido). Acqua ed etanolo costituiscono un esempio di liquidi completamente miscibili, che significa "sono solubili l'uno nell'altro in qualsiasi quantità".
- Supponiamo di mescolare insieme acqua e butano. A temperatura ambiente si ottiene un sistema bifasico: una fase liquida di acqua con un po' di butano disciolto, dentro ed una fase liquida di butano contenente un po' di acqua. Acqua ed 1-butano costituiscono un esempio di liquidi parzialmente miscibili. Il più tipico diagramma T-x per due liquidi parzialmente miscibili è quello riportato sotto a sinistra.



A temperature via via più alte, la zona in cui due liquidi sono effettivamente immiscibili diventa via via più ridotta, sopra una certa temperatura UCST ("upper critical solution temperature") i due liquidi che si stanno considerando diventano completamente miscibili: questo perché, raggiunto l'UCST, i due liquidi assumono caratteristiche così simili da non poter non formare che un'unica fase. Alcune coppie di liquidi presentano lo stesso identico comportamento però per temperature via via più ridotte: il loro diagramma T-x tipo, è come quello riportato sopra al centro. Per tale coppia di liquidi non esiste un UCST, bensì una LCST ("lower critical solution temperature"). Esistono poi rari casi di coppie di liquidi, come acqua + metilene, che presentano sia una LCST che una UCST: in pratica sono miscibili quasi sempre ad eccezione che in un ben preciso intervallo di temperature; il diagramma T-x tipo per questi liquidi è riportato sopra a destra. Nei 3 diagrammi sono state evidenziate le zone di miscibilità dei liquidi (□) e sono state anche specificate quelle di immiscibilità. Queste ultime vengono chiamate lacune di miscibilità ed in esse, per determinare la composizione delle due fasi liquide, si usa la regola della leva. I diagrammi di stato per liquidi completamente miscibili ^{non} hanno una lacuna di miscibilità, in quanto sono miscibili ovunque.

Consideriamo il sistema binario della figura con il relativo diagramma T-x. La condizione di



fase acquosa	Acq
H ₂ O (+ composto organico)	
x_2^{acq}	x_1^{acq}
fase organica	Org
composto organico (+ H ₂ O)	
x_2^{org}	x_1^{org}

1 = composto organico
2 = H₂O
T* (punto M nel diagramma)

equilibrio per questo sistema è ovviamente

$$\mu_1^{acq} = \mu_1^{org} \wedge \mu_2^{acq} = \mu_2^{org}, \text{ o più semplicemente}$$

$$\mu_i^{acq} = \mu_i^{org} \text{ con } i = 1, 2$$

$$\mu_i^{acq} = \mu_i^o + RT \ln a_i^{acq}$$

$$\mu_i^{org} = \mu_i^o + RT \ln a_i^{org}$$

$$\Rightarrow \mu_i^o + RT \ln a_i^{acq} = \mu_i^o + RT \ln a_i^{org} \quad \forall i = 1, 2$$

$$\Rightarrow RT \ln a_i^{acq} = RT \ln a_i^{org} \quad \forall i = 1, 2$$

$$\Rightarrow a_i^{acq} = a_i^{org} \Rightarrow \gamma_i^{acq} x_i^{acq} = \gamma_i^{org} x_i^{org} \quad \forall i = 1, 2$$

A questo punto possiamo scrivere la condizione di equilibrio:

$$\left\{ \begin{aligned} \gamma_1^{acq}(T, P, x_1^{acq}, x_2^{acq}) \cdot x_1^{acq} &= \gamma_1^{org}(T^*, P, x_1^{org}, x_2^{org}) \cdot x_1^{org} \\ \gamma_2^{acq}(T, P, x_1^{acq}, x_2^{acq}) \cdot x_2^{acq} &= \gamma_2^{org}(T^*, P, x_1^{org}, x_2^{org}) \cdot x_2^{org} \end{aligned} \right. \left. \begin{aligned} \text{Nota: i coefficienti di attività,} \\ \text{possiamo ricavare le 4 inequivalenze} \\ \text{e espresse le frazioni molari} \\ \text{all'equilibrio.} \end{aligned} \right.$$

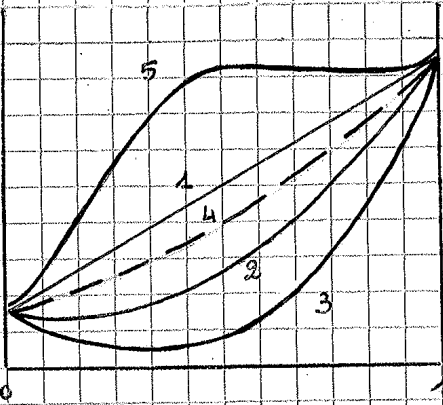
$$\begin{aligned} x_1^{acq} + x_2^{acq} &= 1 \\ x_1^{org} + x_2^{org} &= 1 \end{aligned}$$

La Termodinamica ci permette di ricavare le condizioni di sistemi all'equilibrio, tuttavia non dà informazioni sul comportamento delle sostanze: perché alcuni liquidi si mescolano ed altri no? Ci sono delle ragioni che spiegano la totale o parziale immiscibilità, ma non sono oggetto di

Nel caso più semplice $\bar{G}^{ex} = A x_1 x_2$ (pag. 72) dunque

$$\bar{G} \text{ (2 componenti miscelati)} = \bar{G} \text{ (2 componenti segregati)} + \underbrace{RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{A \text{ non } \bar{G} \text{ ideale}} + \underbrace{A x_1 x_2}_{\bar{G}^{ex}}$$

dove A può essere positivo o negativo, a seconda di deviazioni positive o negative dall'idealità.
 Diagrammando \bar{G} in funzione di x_2 , si ottiene...



Curva 1: \bar{G} di 2 componenti: (A+B) segregati

Curva 2: \bar{G} di A+B miscelati: nel caso in cui essi formino una miscela ideale

Curva 3: \bar{G} di A+B miscelati: nel caso in cui essi formino una miscela reale con deviazione negativa dall'idealità ($A < 0$)

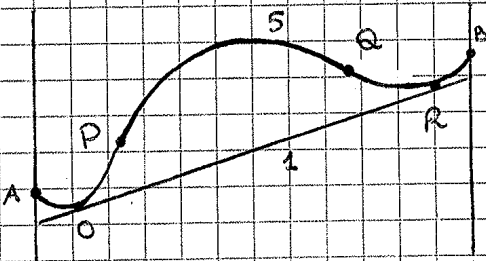
Curva 4: \bar{G} di A+B miscelati: nel caso in cui essi formino una miscela reale con deviazione positiva dall'idealità ($A > 0$ e $A/RT \neq 1$)

Le curve 2, 3 e 4 giacciono tutte al di sotto della curva 1 e ciò spiega dal punto di vista termodinamico perché le sostanze si mescolano a P e T costanti: tendono

a minimizzare la loro energia libera di Gibbs, ed il grafico appena disegnato mostra come due componenti siano più stabili miscelati che non segregati, persino da miscelati (non importa se idealmente o meno) hanno \bar{G} più basso d'unico caso "stabile" si verifica con la curva 5. Essa descrive una miscela reale con deviazione positiva dall'idealità per cui $A/RT \geq 3$.

In questi casi la curva di \bar{G} subisce un netto cambiamento della concavità ed il sistema formato da A+B miscelati è più instabile rispetto a quello di A+B segregati.

Analizziamo nel dettaglio le curve di questo tipo:



O, R = punti di tangenza

P, Q = punti di flesso

Quando misceliamo forzatamente due componenti, che per le leggi termodinamiche sono instabili da miscelati, essi tendono a "smiscelarsi" (cioè a separarsi) spontaneamente; un po' come Toluene e benzene tendono a miscelarsi spontaneamente se messi in contatto, dal caso nel modo di miscelamento e degli smiscelamenti è sempre

la minimizzazione di \bar{G} . Ora lo smiscelamento di due componenti forzatamente miscelati non avviene sempre allo stesso modo: da P a Q (nel grafico) lo smiscelamento è completamente spontaneo e prende il nome di decomposizione spinodale. Da A a P e da Q a B lo smiscelamento è all'incirca spontaneo, ma affinché possa iniziare vi è bisogno di superare una certa barriera energetica (in pratica bisogna fornire energia al sistema): in questi casi, la separazione di componenti avviene attraverso un meccanismo chiamato nucleazione.

B) SOSTANZE PURE ALLO STATO LIQUIDO O SOLIDO: Per determinare l'attività di un solido puro o di un liquido puro, partiamo dalla definizione di stato standard potenziale chimico:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \text{ dove lo stato standard } \bar{i} \text{ è definito da } P^0 \text{ e } T \text{ (} i = \text{puro solido/liquido)}$$

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T) = RT \ln a_i$$

è ovvio che $\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T) = \Delta \mu_i = \int_{P^0}^P d\mu_i = \int_{P^0}^P d\tilde{G}_i$ (perché i è puro)

$$d\tilde{G} = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP, \text{ ma a } T \text{ fissato } dT = 0 \Rightarrow d\tilde{G} = \tilde{V}dP$$

Dunque avremo che $\int_{P^0}^P d\tilde{G} = \int_{P^0}^P \tilde{V}dP$. Quindi in conclusione $\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T) = \int_{P^0}^P \tilde{V}dP$

$$RT \ln a_i = \int_{P^0}^P \tilde{V}dP \Rightarrow \ln a_i = \frac{1}{RT} \int_{P^0}^P \tilde{V}dP \longrightarrow a_i = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P^0}^P \tilde{V}dP \right\} \approx 1 \text{ (a } P = P^0)$$

(realtà di Poynting)

C) SOSTANZE IN SOLUZIONE SEMPLICE

1) SOLUZIONE IDEALE:

- per ogni sostanza presente in soluzione $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ (con $i = A, 1, 2, \dots, N$) dove lo stato standard è definito (senza distinzione fra solvente A e soluti: 1, 2, ..., N) da T, P (NON P^0) e comportamento di i come fosse puro $\longrightarrow a_i = x_i$

2) SOLUZIONE NON IDEALE (CONVENZIONE SIMMETRICA):

- per ogni sostanza presente in soluzione $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$ (con $i = A, 1, 2, \dots, N$) dove lo stato standard è definito (senza distinzione fra solvente A e soluti: 1, 2, ..., N) da T, P (NON P^0) della soluzione e comportamento del componente i come fosse puro $\longrightarrow a_i = \gamma_i x_i$

D) SOSTANZE IN SOLUZIONE NON SEMPLICE

1) SOLUZIONE IDEALMENTE DILUITA:

- per il solvente A $\mu_A(T, P, x_A) = \mu_A^0 + RT \ln x_A$, dove lo stato standard è definito da T, P (NON P^0) della soluzione e comportamento del solvente A come fosse puro $\longrightarrow a_A = x_A$
- per il soluto NON elettrolita i , $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0 + RT \ln x_i$, dove lo stato standard è definito da T, P (NON P^0) della soluzione e situazione fittizia in cui, per essendo $x_i \rightarrow 1$, le molecole di i sperimentano la presenza di sole molecole di A attorno ad esse (interazioni) $\longrightarrow a_i = x_i$
- Non esistono soluzioni idealmente diluite con soluti elettroliti.

2) SOLUZIONE NON IDEALE (CONVENZIONE ASIMMETRICA):

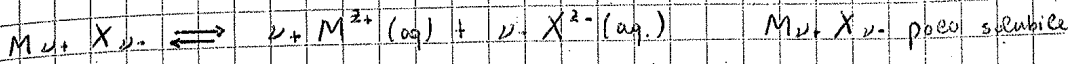
- per il solvente A $\mu_A(T, P, x_A) = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A x_A$, dove lo stato standard è definito da T, P (NON P^0) della soluzione e comportamento del solvente A come fosse puro $\longrightarrow a_A = \gamma_A x_A$
- per il soluto NON elettrolita (quindi non dissociato) i , $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$, dove lo stato standard è definito da T, P (NON P^0) della soluzione e situazione fittizia in cui, per essendo $x_i \rightarrow 1$, le molecole di i sperimentano la presenza di sole molecole di A attorno ad esse (interazioni) $\longrightarrow a_i = \gamma_i x_i$
- per il soluto elettrolita (quindi dissociato in soluzione) e, possiamo ragionare su 2 livelli:
 - elettrolita e nel suo complesso, $\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \left[\gamma_{\pm} \left(\frac{m_{\pm}}{m^0} \right)^{\nu_+ + \nu_-} \right]$, dove

$\mu_{\pm}^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$, lo stato standard dell'elettrolita nel suo complesso è definito da T, P e situazione fittizia in cui, per essendo $\left[\gamma_{\pm} \left(\frac{m_{\pm}}{m^0} \right)^{\nu_+ + \nu_-} \right] \rightarrow 1$, le "molecole" di

elettrolita nel suo complesso, sperimentano la presenza di sole molecole di solvente attorno ad esse (interazioni) $\longrightarrow a_{\pm} = \left[\gamma_{\pm} \left(\frac{m_{\pm}}{m^0} \right)^{\nu_+ + \nu_-} \right]$

- elettrolita come IONI POSITIVI + IONI NEGATIVI, $\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \left[\gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \right]$ mentre $\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \left[\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right]$, dove gli stati standard sono definiti da T, P della soluzione e situazione fittizia in cui le molecole del catione e dell'anione sperimentano la presenza di sole molecole di solvente attorno ad esse $\longrightarrow a_+ = \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \right)$; $a_- = \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right)$

• **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**: Consideriamo la reazione di dissociazione di un sale poco solubile, della forma $M\nu_+ X\nu_-$, in soluzione acquosa. Per tali reazioni introduciamo una nuova costante chiamata prodotto di solubilità.



Si ha naturalmente che $K^o = \frac{(a_+)^{\nu_+} \cdot (a_-)^{\nu_-}}{a[M\nu_+ X\nu_-]}$ = $\frac{(\gamma_+ m_+ / m^o)^{\nu_+} (\gamma_- m_- / m^o)^{\nu_-}}{a[M\nu_+ X\nu_-]}$

Dato che per i solidi l'attività può spesso essere considerata pari a 1, $a[M\nu_+ X\nu_-] \approx 1$. Di conseguenza la costante di equilibrio si riduce a:

$$K^o = (\gamma_+ m_+ / m^o)^{\nu_+} (\gamma_- m_- / m^o)^{\nu_-} = (\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} / (m^o)^{\nu_+ + \nu_-}$$

da cui si vede che il prodotto di solubilità della reazione di dissociazione di $M\nu_+ X\nu_-$ in soluzione è il prodotto di solubilità e' indicato con il simbolo K_{sp} .

• **DIPENDENZA (DA T E P) DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO**: Sappiamo che $\ln K^o = -\Delta G^o / RT$. Nella sostanze solide e liquide pure, nei gas e nelle miscele di gas $K^o = K^o(T)$, dato che per questi sistemi fisici abbiamo sempre scelto una pressione standard fissata di 1 bar. Per le sostanze liquide e solide in soluzione, invece, $K^o = K^o(T, P)$, dato che per un componente in soluzione abbiamo definito lo stato standard come quello del componente a T e P della miscela, senza stabilire una pressione standard.

Ora, abbiamo che $\Delta G^o = \sum \nu_i \mu_i^o = \sum \nu_i G_i^o = \sum \nu_i (H_i^o - T S_i^o) = \sum \nu_i H_i^o - T \sum \nu_i S_i^o$

→ $\Delta G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$ Differenziamo $\ln K^o = -\Delta G^o / RT$ rispetto a T:

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-\Delta G^o(T, P)}{RT} \right) \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-\Delta G^o(T, P)}{RT} \right) \right)_P$$

derivata di un prodotto!

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (-\Delta G^o)}{\partial T} \right)_P \cdot \frac{1}{RT} + (-\Delta G^o) \left(\frac{\partial (1/RT)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\partial (\Delta G^o)}{\partial T} \cdot \frac{1}{RT} + (-\Delta G^o) \left[\frac{0 \cdot RT - 1 \cdot R}{R^2 T^2} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_P = \frac{(-\partial \Delta G^o / \partial T)_P}{RT} + \frac{\Delta G^o R}{R^2 T^2}$$

Ma $\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \sum \nu_i \mu_i^o}{\partial T} \right)_P = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^o}{\partial T} \right)_P = \nu_i \sum (-S_i) = -\Delta S^o$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta S^o + \Delta G^o}{RT^2} = \frac{\Delta G^o - T \Delta S^o}{RT^2} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$ che è la stessa formula di pag. 56, ma con un'accezione diversa, in quanto questa è stata ricavata per la generica reazione.

Differenziamo $\ln K^o = -\Delta G^o / RT$ rispetto a P:

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{-\Delta G^o(T, P)}{RT} \right) \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial (\Delta G^o(T, P))}{\partial P} \right)_T$$

Ma $\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \sum \nu_i \mu_i^o}{\partial P} \right)_T$. A questo punto sorge un problema: non tutti i potenziali chimici dipendono da P. Quelli dipendenti dalla sola temperatura, hanno derivata nulla, mentre gli altri (quelli dipendenti da P) hanno derivata diversa da zero.

Introduciamo quindi il coefficiente stechiometrico fittizio ν_i^* , il quale assume i seguenti valori:

$\nu_i^* = 0$ per miscele gassose, solidi e liquidi puri (ossia per le specie in cui $\mu^o = \mu^o(T, P)$).

$\nu_i^* = \nu_i$ per soluzioni di solidi e liquidi (ossia per le specie in cui $\mu^o = \mu^o(T, P)$).

$$\text{Dunque } \left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \sum \nu_i \mu_i^o}{\partial P} \right)_T = \sum \nu_i^* \left(\frac{\partial \mu_i^o}{\partial P} \right)_T$$

= $\sum \nu_i^* \sum (-\bar{V}_i) = -\Delta V^o$. Indichiamo ΔV^o con $\Delta V^o_{\text{soluzione}}$ in quanto, di più, è il volume occupato dalle sole specie in soluzione.

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta V^o = -\frac{\Delta V^o_{\text{soluzione}}}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^o_{\text{soluzione}}}{RT}$$

• **QUOZIENTE DI REAZIONE**: (Per la discussione qualitativa, vedere pag. 58)

Definiamo il quoziente di reazione per una reazione generica $0 \rightarrow \sum \nu_i A_i$, come

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (\nu_i > 0 \text{ prodotti, } \nu_i < 0 \text{ reagenti})$$