



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1303

ANNO: 2014

A P P U N T I

STUDENTE: Giuffrè

MATERIA: Termodin. per l'Ing. Chimica e dei Materiali + Temi
+ Eserc., Prof.Vanni

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

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

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

DIMOSTRAZIONI Di TERMODINAMICA ED ESERCIZI

Esther Giuffrè
2013/14

• RELAZIONE CHE LEGA LE CAPACITA' TERMICHE:

$C_p - C_v = nR$

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

So che $H = U + PV$ e che $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot P$

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

$U(T, V) \left(\frac{dU}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{dT}{dT} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$

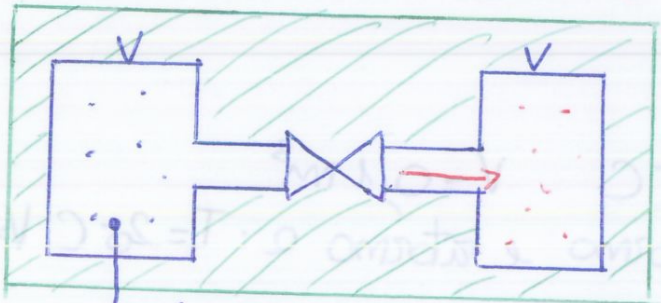
$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

↳ lo sostituisco sopra: *

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

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

• ESPERIMENTO DI JOULE PER CALCOLARE C_p e C_v :



Bem coibentato, non scambia calore

Trovare: $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$

Inizio: $m, T_i, V_i = V$

Se apro la valvola, il gas si espande e riempiamo anche l'altra camera, e quindi:

FINE: $m, T_f, V_f = 2V$

Applico il 1° PRINCIPIO al gas contenuto nell'apparato:

$q - l = \Delta U$ Non c'è nulla che raccoglie il lavoro fatto dal gas

$\Delta U = 0, U = \text{cost}$

$\left(\frac{T_f - T_i}{V_f - V_i} \right)_U \approx \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \mu_J \rightarrow$ COEFFICIENTE DI JOULE

Applico il 1° PRINCIPIO:

$$q - l = \Delta U \quad P = \text{cost}$$

perché i sistemi
è coibentato

$$l = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = P_2V_2 - P_1V_1$$

Compartimento 1 Compartimento 2

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

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$

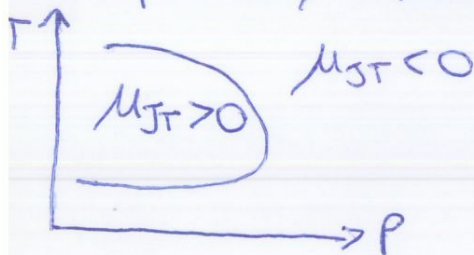
$$H_1 = H_2$$

• Laminazione (throttling)

$$\left. \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \right|_H \approx \left. \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \right|_H = \mu_{JT} \rightarrow \text{COEFFICIENTE DI JOULE-THOMSON}$$

Per i gas ideali $\mu_{JT} = 0$

Se $\mu_{JT} > 0$, la temperatura diminuisce attraversando il setto poroso, infatti se $P_2 > P_1$, anche $T_2 > T_1$.



• RICAVARE LE EQUAZIONI: $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$
 $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

Consideriamo un sistema chiuso, gas perfetto, sottoblocco di volume, che compie una transf. adiabatica reversibile, con $C_v = \text{cost}$.

$$q - l = \Delta U$$

$$dq - dl = dU$$

$$dq = 0$$

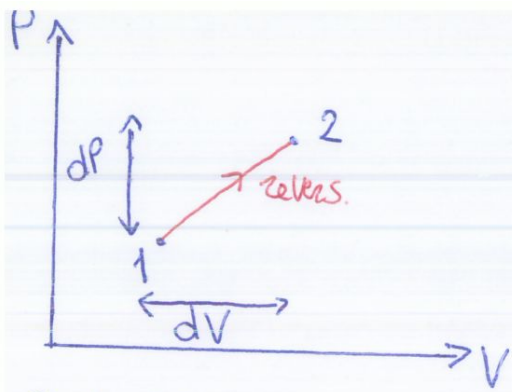
$$dl = PdV$$

$$dU = C_v dT$$

$$-PdV = C_v dT$$

• Abbiamo esprimere tutto in funzione di T, e V, quindi:

$$-\frac{mRT}{V} dV = C_v \frac{dT}{T}$$



Supponiamo che la differenza tra i due stati (1 e 2) sia molto piccola.

REVERSIBILE:

$$dq - dl = dU \quad \textcircled{I}$$

$$dq_{rev} = Tds \quad \textcircled{II}$$

IRREVERSIBILE:

$$dq - dl = dU \quad \textcircled{I}$$

$$dq_{irre} = Tds + Tds_g \quad \textcircled{II}$$

Adesso uguaglio i due dU:

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

$$Tds - dl_{rev} = Tds + Tds_g - dl_{irre}$$

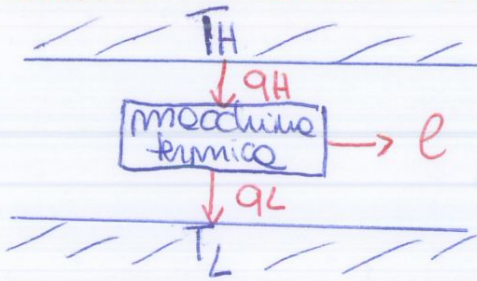
$$dl_{rev} = dl_{irre} - Tds_g$$

$$dl_{irre} = dl_{rev} + Tds_g$$

$$dl = dl_{rev} - dE_{diss} \quad \rightarrow \text{energie dissipate dall'irreversibilit\`a}$$

In generale: $dl = \sum \underset{\text{intensive}}{dx} \underset{\text{estensive}}{dy}$

MACCHINA TERMICA SEMPLICE E REALIZZABILE:



$$I) \quad q_H - q_L = \Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad q_H - q_L = l$$

$$q_L = q_H - l$$

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

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

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

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

Se la macchina opera in maniera reversibile:

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

↑
lavoro fornito

T_L = temp. ambiente, un corpo non può buttare via calore a temp. minore

$$\eta_{\text{revers.}} = \frac{\text{lavoro sviluppato}}{\text{calore fornito}}$$

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

$$l = l_{\text{rev}} - \text{Ediss}$$

↓
l_{rev}

↓
Ediss

$$l = l_{\text{rev}} - \text{Ediss}$$

Qual è il lavoro sviluppato nel ciclo?

$$l = m R T_H \ln \frac{V_B}{V_A} - m R T_L \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$P^{\gamma} V^{\delta} = P_B V_B^{\delta} \rightarrow \text{relazione dell'adiabatica}$$

$$\text{Divido: } \begin{aligned} T_C V_C^{\delta-1} &= T_B V_B^{\delta-1} & T_A &= T_B = T_H \\ T_D V_D^{\delta-1} &= T_A V_A^{\delta-1} & T_C &= T_D = T_L \end{aligned}$$

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

Quindi posso sostituire nell'equaz. del lavoro complessivo:

$$l = m R \ln \frac{V_B}{V_A} (T_H - T_L)$$

$$q_H = m R \ln \frac{V_B}{V_A} \cdot T_H$$

$$\underline{\eta_{\text{generico}} < \eta_{\text{Carnot}}}$$

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

• COME STIMARE LE PROPRIETA' U, H, S:

Ipotizziamo che la sostanza si comporti in maniera idealizzata, i comportamenti da considerare sono 2:

1) Gas perfetto:

$$P\tilde{V} = RT \quad \tilde{C}_V = \frac{d\tilde{U}}{dT} \quad \tilde{C}_P = \frac{d\tilde{H}}{dT}$$

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

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

$$d\tilde{U} = \tilde{C}_V dT$$

$$\tilde{U}_2(T_2) - \tilde{U}_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_V dT \approx \tilde{C}_V (T_2 - T_1)$$

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

Se parto da una temp. $T_0 = T_1 = T_0$, \tilde{U}_0, \tilde{H}_0

$$\tilde{U}(T) \approx \tilde{U}_0 + \tilde{C}_V (T - T_0), \quad \tilde{H}(T) \approx \tilde{H}_0 + \tilde{C}_P (T - T_0)$$

$$\rightarrow \tilde{H}_0 = \tilde{U}_0 + P_0 \tilde{V}_0 = \tilde{U}_0 + R T_0$$

2) Liquido/solido incompressibile \rightarrow fasi condensate

$$H = U + P V \quad \leftarrow \text{trascurabile} \quad H \approx U$$

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_P dT$$

$$\text{considero } \tilde{U}(T, \tilde{V}) = \tilde{U}(T) = \tilde{H}(T)$$

INCOMPRESSIBILE: se aumento P, il suo volume non varia e ha un solo valore possibile.

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Sostituisco con dU di sopra:

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

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

$$dG = VdP - SdT$$

Le 4 equazioni si chiamano **equazioni di Gibbs**.

$$1) dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\downarrow \quad \downarrow$$
$$T \quad -P$$

$$2) dH(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$3) dA(V, T) = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

$$4) dG(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Averanno anche definito:

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

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

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P \rightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$2) dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

\downarrow
 \tilde{C}_P

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

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

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

$$= \tilde{C}_P dT + \tilde{V} [1 - \alpha T] dP$$

$$3) d\tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T d\tilde{V} \rightarrow \tilde{S}(T, \tilde{V})$$

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

$$d\tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow \tilde{S}(T, P)$$

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

• VALUTARE IL COEFF. DI JOULE-THOMSON:

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

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

$$\mu_{JT} C_P = -\tilde{V} + \alpha \tilde{V} T$$

$$\mu_{JT} = \frac{\tilde{V}(\alpha T - 1)}{C_P}$$

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

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

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = T \frac{\alpha}{K} \alpha \tilde{V} = \frac{\alpha^2}{K} T \tilde{V}$$

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

α è molto più solido e
in alcuni liquidi.

$$\Delta \tilde{S} dT = \Delta \tilde{V} dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{S}}{\Delta \tilde{V}} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T \Delta \tilde{V}_{ev}} \rightarrow \text{equazione di Clapeyron}$$

$$\Delta \tilde{V}_{ev} = \tilde{V} - \tilde{V}_L \approx \tilde{V} \approx \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev} P}{T^2 R}$$

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

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{RT^2} \rightarrow \text{equazione di Clausius-Clapeyron}$$

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

$$\text{Se } \Delta \tilde{H} = \text{cost, integro: } \int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{RT^2} dT$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln P_2 = a - \frac{b}{T_2}$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \rightarrow \text{legge di Antoine}$$

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS E PUNTO CRITICO:

Partiamo dall'equaz. in cui la pressione è esplicitata:

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

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

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

$$\text{Nel punto critico: } P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \rightarrow \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \rightarrow \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \quad (3)$$

2) ENTROPIA: $\tilde{S}(T, P) - \tilde{S}_{ig}(T, P)$

Ho lo stesso cammino termodinamico

$$3) \tilde{S}(T, P) - \tilde{S}(T, 0) +$$

$$2) \tilde{S}(T, 0) - \tilde{S}_{ig}(T, 0) + \rightarrow 0 \text{ per lo stesso motivo di prima}$$

$$1) \tilde{S}_{ig}(T, 0) - \tilde{S}_{ig}(T, P) =$$

$$3) \tilde{S}(T, P) - \tilde{S}(T, 0) =$$

$$d\tilde{S} = \tilde{C}_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP$$
$$= \int_0^P d\tilde{S} = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP$$

$$1) \tilde{S}_{ig}(T, 0) - \tilde{S}_{ig}(T, P) = \int_0^P d\tilde{S} = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}_{ig}}{\partial T} \right)_P dP$$

3) Calcolare la differenza di entalpia tra 2 stadi:

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

$$= \tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) + \text{scostamento in } T_2, P_2$$

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

$$+ \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{H}(T_1, P_1) = \text{scostamento in } T_1, P_1$$

$$\rightarrow \tilde{H}(T_2, 0) - \tilde{H}(T_1, 0) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p^* dT$$

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

1) Calcolare la differenza di entropia:

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

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

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

$$+ \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{S}_{ig}(T, P)$$

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

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

• EQUILIBRI CHIMICI IN UN GAS IDEALE:

La condizione di equilibrio chimico per una generica reazione chimica è data da:

$$T, P \text{ cost} \rightarrow G = \min \quad \frac{dG}{d\xi} = 0$$

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



$\Delta_r G < 0 \rightarrow$ la reazione avanza nel senso in cui l'abbiamo scritta, cioè scompaiono A e B e compaiono C e D

$\Delta_r G > 0 \rightarrow$ la reazione procede al contrario, cioè C e D scompaiono e compaiono A e B.

Per applicare questi principi occorre esprimere μ_i in modo esplicito:

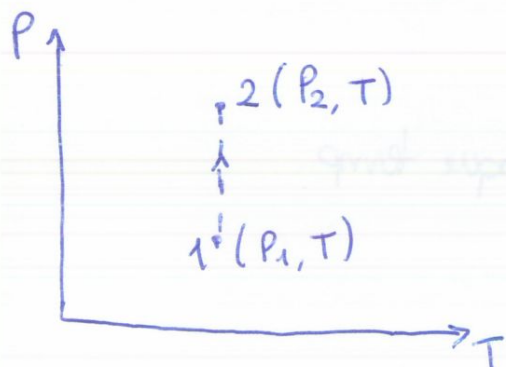
$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

- POTENZIALE CHIMICO DI UN GAS IDEALE PURO:

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

$$d\tilde{G}_i = -\tilde{S}_i dT + \tilde{V}_i dP = d\mu_i$$

Considero una trasf. a temperatura costante:



$$\int_1^2 d\mu_i = - \int_1^2 \tilde{S}_i dT + \int_1^2 \tilde{V}_i dP$$

$$\mu_i(T, P_2) - \mu_i(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}_i dP$$

$$\tilde{V}_i = \frac{RT}{P} \rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Dato che so che:

$\ln x = \ln x^a$, cambia l'equazione:

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

So anche che:

$$\ln x + \ln y - \ln z = \ln \frac{xy}{z}$$

Primo membro = $\sum_i \nu_i \mu_{T,i}$

$$\underbrace{\sum_i \nu_i \mu_{T,i}}_{\Delta_r G_T^0} = -RT \ln \frac{(P_c/P^0)^c (P_d/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^b}$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \left[\underbrace{\pi_i}_{\text{produttoria}} \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \right]$$

$$\frac{(P_c/P^0)^c (P_d/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^b} = K_p^0 \rightarrow \text{COSTANTE DI EQUILIBRIO}$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0$$

$$K_p^0 = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \right\}$$

$$\frac{P_c^c P_d^d}{P_A^a P_B^b} = K_p = K_p^0 (P^0)^{\sum \nu_i}$$

$$K_p^0 = \frac{P_c^c P_d^d}{P_A^a P_B^b} (P^0)^{a+b-c-d} = K_p (P^0)^{-\sum \nu_i}$$

H bassa temp.: $\Delta_r G_T \approx \Delta_r H_T^\circ$

Ad alte temp.: $\Delta_r G_T \approx -T \Delta_r S_T^\circ$

• EQUAZIONE DI VAN'T HOFF:

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

$$\frac{d}{dT} \Delta_r G_T^\circ = \frac{d}{dT} \sum_i \nu_i \tilde{G}_{T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \frac{dG_{T,i}^\circ}{dT}$$

$$dG_i^\circ = -S_i^\circ dT + \cancel{V_i^\circ dP} = -S_i^\circ dT$$

$$= -\sum_i \nu_i S_{T,i}^\circ = -\Delta_r S_T^\circ$$

$$= \frac{1}{RT^2} (T \Delta_r S_T^\circ) + \frac{\Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} \rightarrow \text{equazione di Van't Hoff}$$

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

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

- In condizioni di equilibrio, le pressioni parziali di tutte le specie obbediscono alla seguente relazione:

$$Q_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \rightarrow \text{quoziente di reazione}$$

$$Q_p \xrightarrow{\text{equip.}} K_p$$

$Q_p > K_p \rightarrow$ la reaz. procede da destra a sinistra perché abbiamo più prodotti del voluto

$Q_p < K_p \rightarrow$ la reaz. procede da sinistra a destra

Consideriamo una generica variabile Y :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}} \rightarrow \text{grandezza parziale molare}$$

$$Y = Y(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c) = \sum_{i=1}^c m_i \frac{\partial Y(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c)}{\partial m_i}$$

$$Y = \sum_{i=1}^c m_i \bar{Y}_i \rightarrow \text{sistema miscelato}$$

variabile estensiva \rightarrow proprietà intensive

$$V = m_1 \bar{V}_1 + m_2 \bar{V}_2 \quad (\text{miscelato})$$

$$\bar{V}_1^* = \frac{m_1}{P_1} \quad \bar{V}_2^* = \frac{m_2}{P_2}$$

$$V^* = m_1 \bar{V}_1^* + m_2 \bar{V}_2^* \quad (\text{segregato})$$

$$Y^* = \sum_i m_i \tilde{Y}_i^* \rightarrow \text{sistema segregato}$$

$$Y - Y^* = \Delta_{\text{mix}} Y = \sum_i m_i (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i^*)$$

Se riferisco tutto alle moli e divido tutto per il num. di moli totali:

$$\tilde{Y} - \tilde{Y}^* = \Delta_{\text{mix}} \tilde{Y} = \sum_i x_i (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i^*)$$

SOLUZIONI:

Per qualunque grandezza estensiva si può creare la corrispondente grandezza parziale.

$$M_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}}$$

$$G = H - TS \quad (T, P, m_1, m_2, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}} \rightarrow \text{lo posso applicare a tutte e 3 le grandezze}$$

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

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

$$= RT \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \ln P + \ln \frac{m_1 + m_2 + \dots}{P^0} \right\} =$$

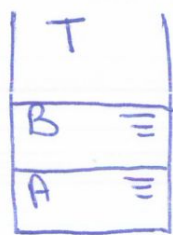
$$= RT \left\{ \frac{1}{P} + 0 \right\} = \frac{RT}{P}$$

- Entalpia di miscela:

$$H = \sum_i m_i \bar{H}_i$$

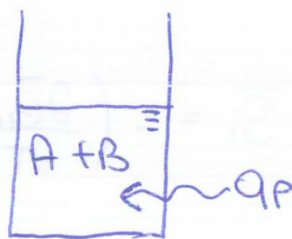
$$\Delta_{\text{mix}} H = H - H^*$$

È legato agli effetti termici che si hanno quando avviene una miscelazione.



$P = \text{cost}$

Se li mescoliamo:



La temp. può variare, quindi dobbiamo fornire o sottrarre calore per mantenere il sistema alla temp. T:

$$Q_P = H_f - H_i = H(T, P) - H^*(T, P) = \Delta_{\text{mix}} H$$

↓ miscelato
↓ segregato

• EQUAZIONE DI GIBBS-DUHEM:

$$G(T, P, m_1, m_2, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}} dm_i =$$

$$= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dm_i$$

T, P costanti \rightarrow ① $dG = \sum_i \mu_i dm_i$

• con il teorema di Eulero:

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

$$dG = \sum_i d(\mu_i m_i) = \sum_i (\mu_i dm_i + m_i d\mu_i)$$

$$= - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{P, m_j} - \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i)_{P, m_j} = S_i - R \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_i m_i (\tilde{S}_i^* - R \ln x_i - \tilde{S}_i^*) =$$

$$= - \sum_i m_i (R \ln x_i) = - R \sum_i m_i \ln x_i$$

$$3) \Delta_{\text{mix}} H = \sum_i m_i (\bar{H}_i - \tilde{H}_i^*)$$

$$\bar{H}_i = \bar{G}_i + T \bar{S}_i = \tilde{G}_i^* + RT \ln x_i + T \tilde{S}_i^* - RT \ln x_i =$$

$$= \tilde{G}_i^* + T \tilde{S}_i^* = \tilde{H}_i^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = \sum_i m_i (\tilde{H}_i^* - \tilde{H}_i^*) = 0$$

$$4) \Delta_{\text{mix}} V = \sum_i m_i (\bar{V}_i - \tilde{V}_i^*)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, m_j} = \left(\frac{\partial \tilde{G}_i^*}{\partial P} \right)_{T, m_j} + \frac{\partial}{\partial P} (RT \ln x_i)_{T, m_j} = \tilde{V}_i^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = \sum_i m_i (\tilde{V}_i^* - \tilde{V}_i^*) = 0$$

$$5) \Delta_{\text{mix}} U = \sum_i m_i (\bar{U}_i - \tilde{U}_i^*)$$

$$\bar{U}_i = \bar{H}_i - P \bar{V}_i = \tilde{H}_i^* - P \tilde{V}_i^* = \tilde{U}_i^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = \sum_i m_i (\tilde{U}_i^* - \tilde{U}_i^*) = 0$$

LEGGE DI RAULT:

V	x_1^V, x_2^V, \dots
L	x_1^L, x_2^L, \dots

Fisso T, P

L'ipotesi è che ci sia più di un componente ($C > 1$), perché se avessi un solo componente non potrei fissare P , ma dovrei fissare la tensione di vapore.

FASE LIQUIDA: miscela ideale

FASE VAPORE: miscela di gas ideali

SOLUZIONE IDEALMENTE DILUITA:

Valutiamo l'equilibrio gas-liquido in una miscela idealmente diluita:

P, T fissate	P_1, P_2, \dots, P_A	G
	x_1, x_2, \dots, x_A	L

Poniamo l'equaz. di un generico soluto i :

$$\mu_i^G = \mu_i^{0,G} + RT \ln P_i/P^0 \quad \text{GAS}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L} + RT \ln x_i \quad \text{LIQUIDO}$$

All'equil. i due potenziali chimici devono essere uguali:

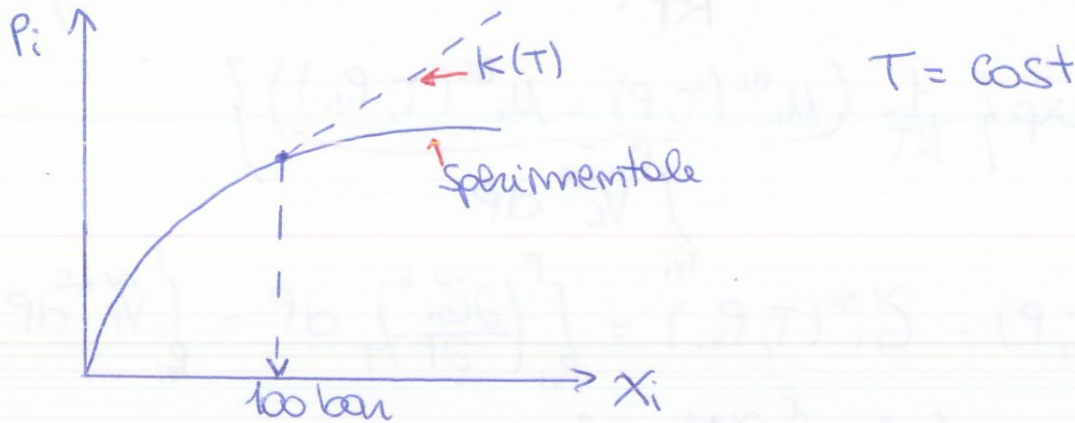
$$\mu_i^{0,G} + RT \ln P_i/P^0 = \mu_i^{0,L} + RT \ln x_i$$

$$RT \ln \frac{P_i}{P^0 x_i} = \frac{\mu_i^{0,L}(T, P) - \mu_i^{0,G}(T)}{RT}$$

$$\frac{P_i}{x_i} = P^0 \exp \left\{ \frac{\mu_i^{0,L}(T, P) - \mu_i^{0,G}(T)}{RT} \right\} \\ K(T, P)$$

$K(T, P) \rightarrow$ COSTANTE DI HENRY

Il volume varia poco, quindi si può affermare che la costante K dipende solo dalla temperatura.

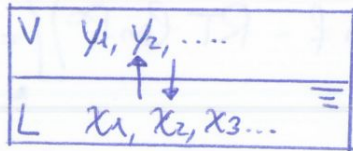


La legge di Henry afferma che per una soluzione idealmente diluita si osserva:

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

\Rightarrow Solvente: legge di Raoult
Soluti: legge di Henry

• EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPORE (GAS NON IDEALI):



T, P imposti

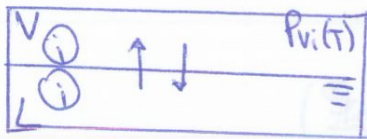
$$M_i^V = M_i^L \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

$$M_i^V = M_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

↳ fugacità del componente in miscela

$$M_i^L = M_i^{0,L} + RT \ln a_i$$

$$M_i^{0,L} + RT \ln a_i = M_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i}{P^0} \quad (1)$$



Sub Componente i
 T imposte $\rightarrow P = P_{vi}(T)$

$$M_i^L = M_i^V$$

$$M_i^V = M_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i^*}{P^0}$$

↳ Componente puro

$$M_i^L = M_i^{0,L}(T, P_{vi})$$

$$M_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i^*}{P^0} = M_i^{0,L}(P_{vi}, T) + RT \ln a_i \quad (2)$$

Sottraemob 1-2:

$$\frac{M_i^{0,L}(P) - M_i^{0,L}(P_{vi})}{\int_{P_{vi}(T)}^P \tilde{V}_{Li} dP} + RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i(P, T, x_i)}{f_i^*(P_{vi}, T)}$$

Posso ricavare la differenza dei potenziali chimici a due pressioni diverse:

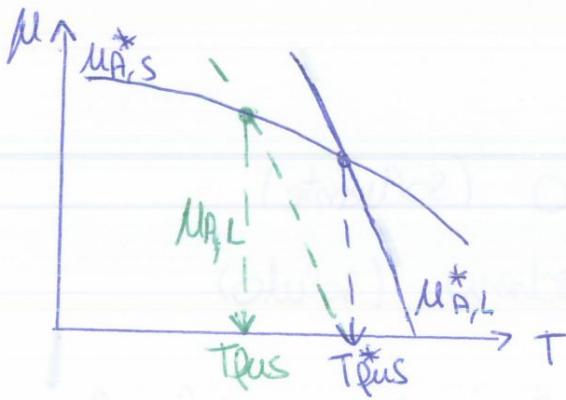
$$\frac{1}{RT} \int_{P_{vi}(T)}^P \tilde{V}_{Li} dP + \ln a_i = \ln \frac{f_i(P, T, x_i)}{f_i^*(P_{vi}, T)}$$

$$a_i \exp \left\{ \int_{P_{vi}(T)}^P \tilde{V}_{Li} dP \right\} = \frac{f_i}{f_i^*}$$

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

$$\text{Se } P < 20 \text{ bar: } \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \tilde{V}_{Li} dP \right\} = 1$$

(T, P)



$$RT \ln \chi_A \chi_A = -(\mu_{A,L}^* - \mu_{A,S}^*)$$

$$\mu_{A,L}^* - \mu_{A,S}^* = \tilde{G}_{A,L}^* - \tilde{G}_{A,S}^* = \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{G}_A^* =$$

$$= \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{H}_A^* - T \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{S}_A^* =$$

$$= \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{H}_A^*(T) - T \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{S}_A^*(T) =$$

La differenza tra T_{fus} e T_{fus}^* non è molto grande e si può ritenere che in questo intervallo H ed S restino costanti.

$$= \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{H}_A^*(T_{fus}^*) - T \Delta_{S \rightarrow L} \tilde{S}_A^*(T_{fus}^*) =$$

$$\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* \quad \Delta_{fus} \tilde{S}_A^* = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{T_{fus}^*}$$

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

~~$$RT \ln \chi_A \chi_A = - \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{RT} \left(1 - T/T_{fus}^* \right)$$~~

$$\ln \chi_A \chi_A = - \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{RT} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right)$$

Se la soluzione è molto diluita, essa sarà ideale e idealmente diluita:

$$\ln \chi_A \chi_A \approx \ln \chi_A = \ln(1 - \chi_1) = -\chi_1$$

perché $\chi_1 \approx 0$ (soluz. diluita)

$$\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T_{fus}^*} = \frac{T_{fus}^* - T_{fus}}{T_{fus} \cdot T_{fus}^*} \approx \frac{T_{fus}^* - T_{fus}}{(T_{fus}^*)^2}$$

Le temp. sono in Kelvin perché sono temp. assolute, quindi posso dire che T_{fus} e T_{fus}^* hanno lo stesso valore.

$$= -\frac{M_1}{M_1 + M_A} \approx -\frac{M_1}{M_A}$$

$$\pi = \frac{RT M_1}{\underbrace{V_A^* M_A}_{V_A^* \approx V_A}} = RT \frac{M_1}{V_A^*} = RT C_1$$

Concentrazione molare

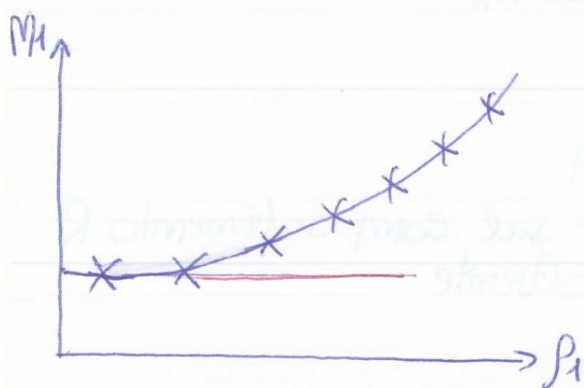
→ se la soluz. è molto diluita

Quindi: se la concentrazione di soluto è molto bassa e la soluzione è idealmente diluita, vale:

$$\pi = RT C_1 \rightarrow \text{relazione di Van't Hoff}$$

Posso esprimere π anche come:

$$\pi = RT \frac{p_1}{M_1} \quad M_1 = RT \frac{p_1}{\pi} \quad p_1 = \frac{M_1 \pi}{RT}$$



Quando la curva si stabilizza, vuol dire che la mia soluzione è abbastanza diluita da far valere Van't Hoff da cui la curva è decrescente

Se la soluzione non è ideale devo trovare ϕ_A :

$$M_A = M_A^0 + RT \ln \phi_A \chi_A$$

e in questo caso si parla di coefficiente osmotico:

$$M_A = M_A^0 + \phi_A RT \ln \chi_A$$

→ coeff. osmotico

Equivalgo le 2 relazioni:

$$\phi_A \ln \chi_A = \ln \phi_A \chi_A$$

$$\phi_A = \frac{\ln \phi_A \chi_A}{\ln \chi_A}$$

$$= \Delta_{\text{fus}} H_1 + (\tilde{C}_{p,L1} - \tilde{C}_{p,S1})(T - T_{\text{fus},1}^*)$$

Calcolo il $\Delta \tilde{S}$ con lo stesso procedimento termodinamico e ottengo:

$$\Delta \tilde{S}_{1,s \rightarrow l}^*(T) = \Delta_{\text{fus}} \tilde{S}_1 + (\tilde{C}_{p,L1}^* - \tilde{C}_{p,S1}^*) \ln T / T_{\text{fus},1}^*$$

$$\Delta_{\text{fus}} \tilde{S}_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_1}{T_{1,\text{fus}}^*}$$

Quindi adesso posso riprendere l'equaz. iniziale, in cui:

$$\Delta \tilde{G}_{1,s \rightarrow l}^*(T) = \Delta \tilde{H}_{1,s \rightarrow l}^*(T) - T \Delta \tilde{S}_{1,s \rightarrow l}^*(T) =$$

$$= \Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_1 + (\tilde{C}_{p,L1}^* - \tilde{C}_{p,S1}^*)(T - T_{\text{fus},1}^*) +$$

$$- T \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_1}{T_{\text{fus},1}^*} - (\tilde{C}_{p,L1}^* - \tilde{C}_{p,S1}^*) T \ln T / T_{\text{fus},1}^*$$

$$\Rightarrow -RT \ln x_1 x_1 = \Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_1 \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus},1}^*}\right) +$$

$$+ (\tilde{C}_{p,L1}^* - \tilde{C}_{p,S1}^*) \left[T - T_{\text{fus},1}^* - T \ln \frac{T}{T_{\text{fus},1}^*} \right]$$

- SOLUZIONI DI ELETTROLITI:

Considerare il potenziale chimico dei singoli ioni è un problema, in quanto non è possibile determinare sperimentalmente il suo valore; considero così l'elettrolite nel suo insieme:

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

$$m_e = \left(\frac{\partial G}{\partial m_e} \right)_{T, P, m_A}$$

$$dG = -SdT + VdP + m_A dm_A + m_e dm_e$$

$$m_e dm_e = m_+ dm_+ + m_- dm_-$$

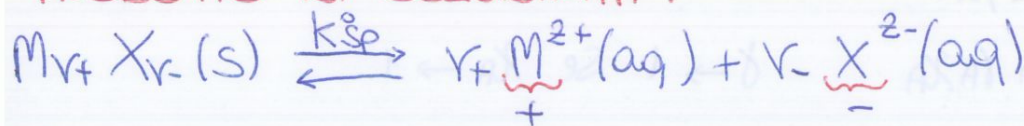
$$dm_+ = \nu_+ dm_e$$

$$dm_- = \nu_- dm_e$$

Sostituisco:

$$m_e dm_e = \nu_+ m_+ dm_e + \nu_- m_- dm_e$$

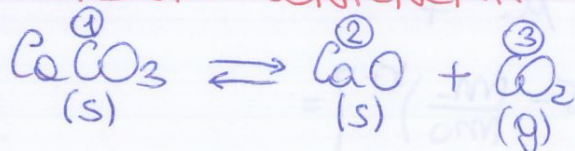
- PRODOTTO DI SOLUBILITA':



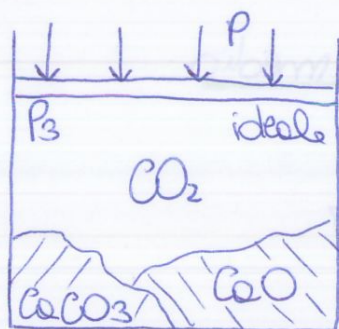
$$K_{sp} = \frac{a_+^{r_+} a_-^{r_-}}{a_s} = \gamma_+^{r_+} \gamma_-^{r_-} \frac{m_+^{r_+} m_-^{r_-}}{m_0^{r_++r_-}}$$

$$K_{sp} = (\gamma_{\pm})^{r_++r_-} \frac{m_+^{r_+} m_-^{r_-}}{m_0^{r_++r_-}}$$

- REAZIONI CONTENENTI FASI CON SOLIDI O LIQUIDI PURI:



equil $\rightarrow G = \text{min}$



T, P $M_{10} = 1 \text{ mol}$
 $M_{20} = 2 \text{ mol}$
 $M_{30} = 5 \text{ mol}$

$P_3 = P_{\text{CO}_2} = P_{\text{del sistema}}$ perché è l'unica fase gassosa

$$G = M_1 \tilde{G}_1(T, P) + M_2 \tilde{G}_2(T, P) + M_3 \tilde{G}_3(T, P)$$

$$\tilde{G}_1 = \mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_1^\circ = \tilde{G}_1^\circ$$

$$\tilde{G}_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 = \mu_2^\circ = \tilde{G}_2^\circ$$

$$\tilde{G}_3 = \mu_3^\circ + RT \ln a_3 = \mu_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ} = \tilde{G}_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ}$$

$$= \mu_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ} = \tilde{G}_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ}$$

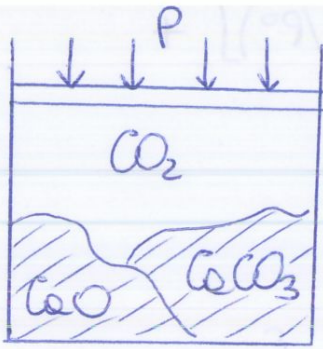
$$G = M_1 \tilde{G}_1^\circ + M_2 \tilde{G}_2^\circ + M_3 [\tilde{G}_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ}] =$$

$$M_1 = M_{10} - \xi$$

$$M_2 = M_{20} + \xi$$

$$M_3 = M_{30} + \xi$$

$$= (M_{10} - \xi) \tilde{G}_1^\circ + (M_{20} + \xi) \tilde{G}_2^\circ + (M_{30} + \xi) [\tilde{G}_3^\circ + RT \ln \frac{P_3}{P^\circ}]$$



$$P = P_{CO_2}$$

Se la pressione che impongo si trova sulla curva, abbiamo raggiunto la cond. di equilibrio

Se $P_{CO_2} > P_{eq}$: la reazione si sposta a sinistra, perché c'è un eccesso di prodotti

Se $P_{CO_2} < P_{eq}$: la reazione si sposta verso i prodotti

Conviene ragionare sul rapporto delle attività:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\begin{cases} \Delta_r G > 0 & \text{retrocede} \leftarrow \\ \Delta_r G = 0 & \text{equilibrio} \\ \Delta_r G < 0 & \text{avanza} \rightarrow \end{cases}$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \geq 0$$

$$\ln \prod_i a_i^{\nu_i} \geq \underbrace{\exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right\}}_{K^\circ}$$

$$\begin{aligned} \prod_i a_i^{\nu_i} &= K^\circ && \text{equilibrio} \\ &> K^\circ && \text{retrocede} \leftarrow \\ &< K^\circ && \text{avanza} \rightarrow \end{aligned}$$

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = Q^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i \bar{G}_i^\circ$$

↳ 25°C, 1 bar

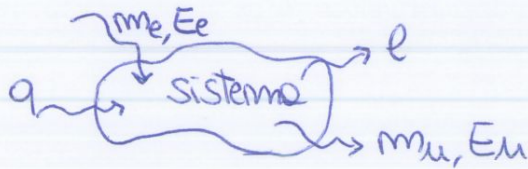
Voglio ottenere delle costanti di equil. ad altre condiz.:

$K^\circ(T)$ miscela di gas + solidi e liquidi puri

$K^\circ(T, P)$ presenza di specie in soluzione liquida o Solido

CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA:

Considero un sistema aperto:



Suppongo di far entrare una massa m_e , che apporta una certa quantità di energia; vale anche per la massa m_u .

$$E_e = m_e \hat{E}_e = m_e (\hat{U}_e + \frac{1}{2} v_e^2 + g h_e)$$

$$E_u = m_u \hat{E}_u = m_u (\hat{U}_u + \frac{1}{2} v_u^2 + g h_u)$$

$$E_f - E_i = q - l + m_e \hat{E}_e - m_u \hat{E}_u$$

$$\dot{m}_e = \frac{\text{massa entrante}}{\text{unità di tempo}}$$

$$\dot{m}_u = \frac{\text{massa uscite}}{\text{unità di tempo}}$$

$$i = t$$

$$f = t + \Delta t$$

$$\frac{E(t + \Delta t) - E(t)}{\Delta t} = \frac{q(\Delta t)}{\Delta t} - \frac{l(\Delta t)}{\Delta t} +$$

$$\frac{m_e(\Delta t) \hat{E}_e}{\Delta t} - \frac{m_u(\Delta t) \hat{E}_u}{\Delta t}$$

facio tendere Δt a zero:

$$\frac{E(t + \Delta t) - E(t)}{\Delta t} \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} \frac{dE}{dt}$$

$$\frac{q}{\Delta t} \rightarrow \dot{q} \quad \frac{l}{\Delta t} \rightarrow \dot{l}$$

$$\frac{m_e(\Delta t)}{\Delta t} \rightarrow \dot{m}_e \quad \frac{m_u(\Delta t)}{\Delta t} \rightarrow \dot{m}_u$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{q} - \dot{l} + \dot{m}_e \hat{E}_e - \dot{m}_u \hat{E}_u$$

$$\left[\frac{\text{Joule}}{\text{s}} \right] = [\text{Watt}]$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{q} - \dot{e}_u - \dot{e}_v - \dot{m}_u P_u \hat{U}_u + \dot{m}_e P_e \hat{V}_e + \dot{m}_e \hat{E}_e - \dot{m}_u \hat{E}_u$$

$$E = U + K + \phi$$

$$\hat{E}_e = \hat{U}_e \quad \hat{E}_u = \hat{U}_u$$

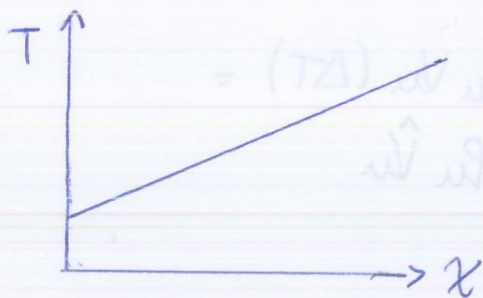
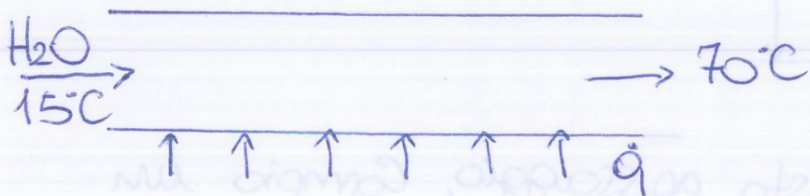
$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e}_u - \dot{e}_v - \dot{m}_u P_u \hat{U}_u + \dot{m}_e P_e \hat{V}_e + \dot{m}_e \hat{U}_e - \dot{m}_u \hat{U}_u$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e}_u - \dot{e}_v + \dot{m}_e (\underbrace{\hat{U}_e + P_e \hat{V}_e}_{\hat{H}_e}) - \dot{m}_u (\underbrace{\hat{U}_u + P_u \hat{V}_u}_{\hat{H}_u})$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e}_u - \dot{e}_v + \dot{m}_e \hat{H}_e - \dot{m}_u \hat{H}_u$$

↳ bilancio termico (di energia) istantaneo per un sistema aperto

Questo bilancio si può semplificare se il sistema è stazionario:



È il profilo di una cond. stazionaria, quindi $\frac{dU}{dt}$ non cambia: $\frac{dU}{dt} = 0$

Un'altra semplificazione in questo caso è:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_u$$

$$0 = \dot{q} - \dot{e}_u - \dot{e}_v + \dot{m}_e (\hat{H}_e - \hat{H}_u)$$

In un sistema stazionario $\dot{m}_e = \dot{m}_u$, ma non è detto che siano uguali anche le portate molarie \dot{m}_e e \dot{m}_u .

REAZIONE CHIMICA ED ELETTROCHIMICA:

- Reazione chimica: $\sum_i \nu_i A_i$
da condizione di equilibrio chimico e:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

Quando tutte le specie coinvolte sono nella stessa fase,
posso scrivere:

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

$\Delta_r G$

- Reazione elettrochimica: $\sum_i \nu_i A_i + m \cdot e(L) - m \cdot e(R)$
da condizione di equilibrio e:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i + m \tilde{\mu}_e(L) - m \tilde{\mu}_e(R) = 0$$

$$m \tilde{\mu}_e(L) - m \tilde{\mu}_e(R) = m \left\{ \cancel{\mu_e(L)} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{stesso } T, P}}{zeF\Phi_L} - \cancel{\mu_e(R)} - \underset{\substack{\uparrow \\ -1}}{zeF\Phi_R} \right\} =$$

$$= mF(\Phi_R - \Phi_L) = mF E$$

L'effetto del potenziale elettrico si elide: $\sum_i \nu_i \mu_i$

$$\rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = -mF E \rightarrow \text{equil. elettrochimico}$$

$\Delta_r G$

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

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

$$-mF E = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$mF E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{mF} - \frac{RT}{mF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{mF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \rightarrow \text{equazione di Nernst}$$

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = Q$$

Ricordando:

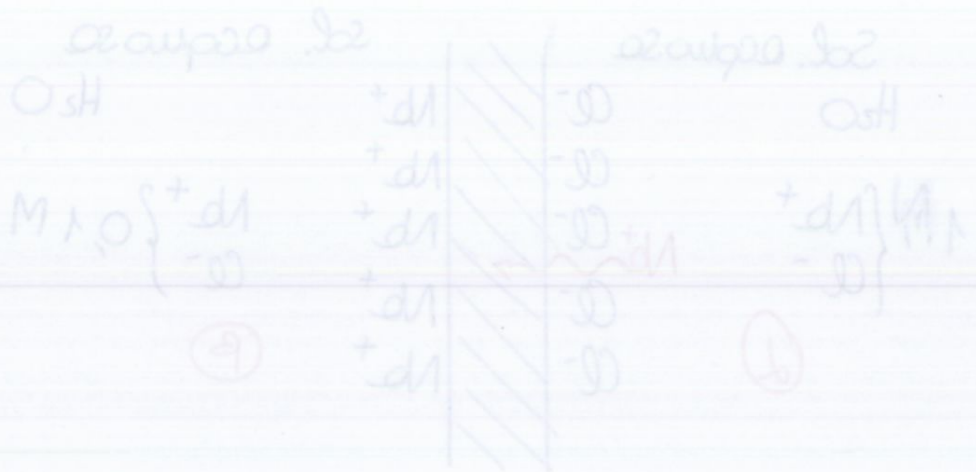
$$RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ$$

$$z_s F (\Phi_B - \Phi_A) = RT \ln \frac{Q_s^\alpha}{Q_s^\beta} \rightarrow z_s^\beta \frac{m_s^\beta}{m^\circ}$$

$$\Phi_B - \Phi_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{z_s^\alpha m_s^\alpha}{z_s^\beta m_s^\beta}$$

Il fenomeno più comune è quello che si ha se la membrana lascia passare pure il solvente: si tratta del fenomeno dell'osmosi ^{che} insieme a quella della separazione di cariche dà un effetto combinato che si chiama potenziale di Donnan.

• EQUILIBRI IN MEMBRANA:



Supponiamo che la membrana sia permeabile al solvente e agli ioni Na⁺ e Cl⁻.

Perché gli ioni Na⁺ e Cl⁻ possono attraversare la membrana, c'è un eccesso di ioni Na⁺ e Cl⁻ nel compartimento a destra. Questo eccesso di ioni Na⁺ e Cl⁻ si oppone alla tendenza all'osmosi che tenderebbe a far passare il solvente dal compartimento a sinistra a quello a destra.

$$\mu_2 = \mu_1$$

$$\mu_2^\circ + RT \ln a_2 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 + z_s F \Phi_1 - z_s F \Phi_2$$

- Durante una compressione, $dW > 0$; per una espansione ($dV > 0$), $dW < 0$.

- In un processo reversibile un sistema è in equilibrio e il sistema e l'ambiente alla fine ritornano alle loro condizioni iniziali.

- U: proprietà estensiva e dipende dall'aumentare della materia nel sistema

- U: proprietà intensiva e dipende da P e T.

- INCOMPRESSIBILE: se aumento P, il suo volume non cambia e ha un sb. volume possibile.

- Se un sistema va dallo stato 1 allo stato 2 tramite un processo irreversibile, gli stati intermedi non possono essere di equilibrio e l'entropia, la temp., ... non sono definite.

- $\Delta S_{sist} > 0$ irreversibile, adiabatico, sistema chiuso

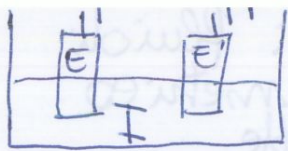
- S_{univ} → aumento per un processo irreversibile e rimane lo stesso per uno reversibile

- Il problema che affronta la regola delle fasi è legato alle proprietà intensive, più precisamente allo stato intensivo, il quale rappresenta l'insieme delle variabili intensive sufficienti per determinare le altre variabili intensive.

- FASE METASTABILE: non ha il valore minimo di energia libera di Gibbs, e in grado di sopravvivere per lungo tempo. da metastabilità e caratteristica dei solidi, ma può caratterizzare anche un liquido.

- EQUILIBRIO DI MATERIA: in ogni fase di un sistema chiuso il num. di mol. di ogni sostanza presente rimane costante nel tempo.

- la minimizzazione di G_{sist} a T, P cost, corrisponde ad un proporzionale aumento di S_{univ} .



T-E-I-E-T

la reazione avviene nel suo verso spontaneamente

- CELLA DANIELL: è un esempio di cella galvanica. Considero prima un circuito aperto con i terminali non commessi ed una catione. Si assume che c'è una perdita di ioni Zn^{2+} dalla soluzione: $\phi(Zn) < \phi(ZnSO_4)$. Per $Cu - CuSO_4(aq)$ avviene il contrario: $\phi(Cu) > \phi(CuSO_4)$. C'è un differenza di potenziale tra le giunzioni delle soluzioni di $ZnSO_4$ e $CuSO_4$ che è positiva. Adesso considero cosa avviene se collego gli estremi della cella ad una resistenza. Gli elettroni si spostano dal metallo con potenziale più basso e quello più alto. Dall'esterno arrivano gli elettroni che perturbano la reazione e disturbano l'equil. all'interfase e tendono a spostare verso la formazione dei prodotti.

- CELLA ELETTROLITICA: un flusso di corrente produce una reazione chimica: l'energia elettrica è convertita in energia chimica. Forniamo noi corrente elettrica e la reazione procede al contrario, cioè non spontaneamente nel suo verso. Il catodo è l'elettrodo negativo.

- TIPI DI ELETTRODI: l'equil. termodinamico è applicato solo ai processi reversibili.

1) **Metallo / ione metallo:** un metallo M è in equil. elettrochimico con una soluzione contenente ioni M^{z+} . I metalli che reagiscono con il solvente non possono essere usati: $M^{z+}(aq) + ze^- \rightleftharpoons M(s)$, dove M può essere: Cu, Zn, Ag, Pb .

Si usa N_2 per rimpiazzare una delle celle per prevenire l'ossidazione del metallo dissolvendo O_2 .

2) **Elettrodo ad amalgama:** è una soluzione di un metallo nel liquido Hg . Un amalgama del metallo M è in equil. con una soluzione contenente ioni M^{z+} . Il mercurio non partecipa alla reazione e vapora usati metalli attivi, come Na o Ce .

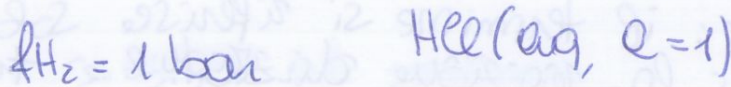
3) **Elettrodi a gas:** un gas è in equil. con ioni in soluzione: un esempio è una lastra di Pt immersa in una soluzione contenente H^+ e con alimentazione di H_2 gassoso.

POTENZIALE DI ELETTRODO STANDARD:

l'elettrodo di riferimento scelto per lavorare in soluzioni acquose è l'elettrodo di idrogeno - SHE (standard hydrogen electrode), $Pt | H_2(g) | H^+(aq)$.
 Alle temp. T e pressione P , è definito il potenziale E° per una cella che ha l'elettrodo di idrogeno a sinistra del diagramma e l'elettrodo in questione a destra.



È costituito da una piastra di platino immerso in una soluzione di HCl con $a=1$ e su cui si fa gorgogliare H_2 gassoso con attività unitaria.



Non è facile costruirlo, in quanto HCl non ha concentrazione molare pari a 1; le bollicine di H_2 hanno una pressione maggiore di quella dell'ambiente poiché ci sono del liquido.
 Ma non importa che le bolle salgano saranno sempre meno ricche di idrogeno.

* Se in una reazione aggiungo un inerte, esso non reagisce e varia solo le mol totali.
 A pressione costante, aggiungendo l'inerte, diminuiranno le pressioni parziali di tutte le specie e questo spiega l'aumento di ξ .
 Se invece aggiungo l'inerte a volume costante, non succede nulla perché non variano le pressioni parziali.

- Quando una miscela può essere una miscela ideale a livello fisico?
 Inizialmente sono segregate, affinché la miscela sia ideale, bisogna che lo scambio di molecole non comporti una variazione di volume, quindi le molecole di A e B devono essere circa uguali.
 Deve essere soddisfatta anche la relazione $\Delta_{mix}U = 0$ e bisogna che le interazioni molecolari non cambino, affinché l'energia interna rimanga la stessa. Esempi: benzene-toluene, etano-eptano, brometano-clorotano.

$$q_p = m_{ev} \Delta H_{ev}$$

$$\Delta H_{ev} = \frac{q_p}{m_{ev}} = \frac{1800}{0,0044} = 40909 \text{ J/mol}$$

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

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

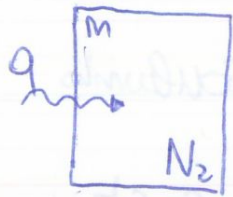
$$\tilde{V}_v = \hat{V}_v M_{H_2O} = \frac{1}{P_v} M_{H_2O} = 33,538 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$\tilde{V}_L = \hat{V}_L M_{H_2O} = \frac{1}{P_L} M_{H_2O} = 0,0188 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$\Delta \tilde{U}_{ev} = 40909 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 101325 \text{ Pa} \cdot 33,519 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

$$= 37512,668 \text{ J/mol}$$

2) Sistema chiuso, serbatoio rigido



$$m = 20 \text{ mol}$$

$N_2 = \text{gas ideale}$

$$\tilde{C}_p = 29,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$q = ?$$

inizio) $T_i = 250 \text{ K}$ $P_i = 1 \text{ bar}$ $M_{N_2} = 28,01 \text{ g/mol}$

fine) $P_f = 2P_i = 2 \text{ bar}$

Scambio calore, ma il volume non cambia e la pressione si.

$$i) P_i V_i = m R T_i$$

$$V = V_i = V_f$$

$$f) (2P_i) V_i = m R T_f$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} = \frac{T_i}{T_f}$$

$$T_f = 2T_i = 500 \text{ K}$$

$$q_v = \Delta U = m \tilde{C}_v \Delta T$$

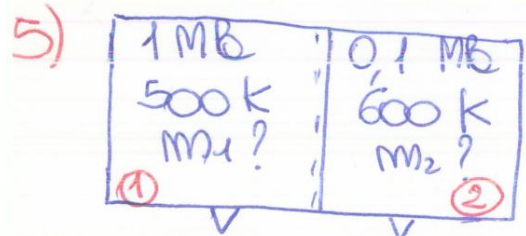
$$\tilde{C}_v = \tilde{C}_p - R = 29,1 - 8,314 = 20,786 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 250 \text{ K}$$

$$q_v = 20 \text{ mol} \cdot 20,786 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 250 \text{ K} = 104 \text{ KJ}$$

- 1) ghiaccio a -5°C $= H_6 - H_1 =$ J/mol
- 2) $=$ 0°C $= \tilde{H}_6 - \tilde{H}_5 = \tilde{C}_{p,er}(T_6 - T_5) = 188,5$
- 3) liquido a 0°C $+ \tilde{H}_5 - \tilde{H}_4 = \Delta \tilde{H}_{er} = 40675$
- 4) $=$ 100°C $+ \tilde{H}_4 - \tilde{H}_3 = \tilde{C}_{p,liq}(T_4 - T_3) = 7530$
- 5) vapore a 100°C $+ \tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = \Delta \tilde{H}_{fus} = 6011$
- 5) $=$ a 105°C $+ \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \tilde{C}_{p,vap}(T_2 - T_1) = 188,5$

$\Delta \tilde{H}_{TOT}$ = $188,5 + 40675 + 7530 + 6011 + 188,5 =$
 $= 56593 \text{ J/mol}$



$T = ?$ Parete rigide
 $P = ?$ adiabatica
 $q = 0$ $V = \text{cost}$

$\hat{U}_1 = 3124,4 \text{ KJ/kg}$
 $\hat{U}_2 = 3302,5 \text{ KJ/kg}$

$\hat{V}_1 = 0,3561 \text{ m}^3/\text{kg}$
 $\hat{V}_2 = 4,028 \text{ m}^3/\text{kg}$

$U_i = m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 = \frac{V}{\hat{V}_1} \hat{U}(T_1, P_1) + \frac{V}{\hat{V}_2} \hat{U}(T_2, P_2)$

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

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

$U_i = U_f \rightarrow \Delta U = 0$

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

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

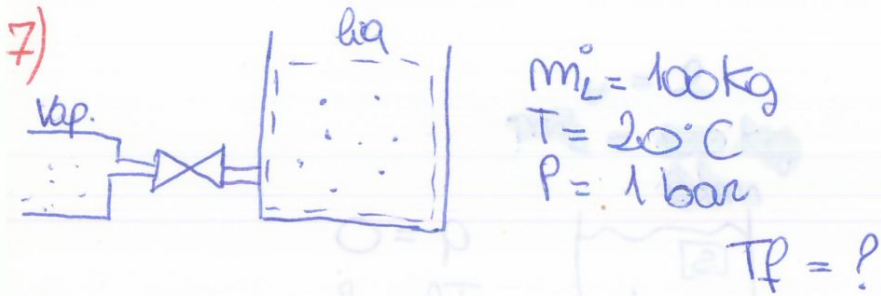
$V_i = V_f$
 $m_1 \hat{V}_1 + m_2 \hat{V}_2 = (m_1 + m_2) \hat{V}_f$

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

$$5g \cdot 80 \frac{\text{cal}}{g} + 105g \cdot 1 \frac{\text{cal}}{C \cdot g} (T_{2,f} - 0) = 1 \frac{\text{cal}}{C \cdot g} \cdot 100g (T_{2,i} - 0)$$

$$400 \text{ cal} + 105 \frac{\text{cal}}{C} \cdot T_{2,f} = 100 \frac{\text{cal}}{C} \cdot 30 \text{ C}$$

$$\underline{T_{2,f}} = 24,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$



$$H_i = H_f$$

$$H_i = m_L \hat{H}_L + m_v \hat{H}_v$$

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

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ bar} \\ 300 \text{ } ^\circ\text{C} \end{array} \right\} \rightarrow \hat{H}_v = 3069,3 \text{ kJ/kg (dalla tabella del vapore surriscaldato)}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ bar} \\ 20 \text{ } ^\circ\text{C} \end{array} \right\} \rightarrow \hat{H}_L = 83,96 \text{ kJ/kg (dalla tabella del liquido e vapore saturo)}$$

$$m_L \hat{H}_L + m_v \hat{H}_v = (m_L + m_v) \hat{H}_{L,f}$$

$$\underline{\hat{H}_{L,f}} = \frac{m_L \hat{H}_L + m_v \hat{H}_v}{m_L + m_v} = \frac{8396 + 6138,6}{102} = 142,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sempre dalla stessa tabella: $\underline{T_f} = 35 \text{ } ^\circ\text{C}$

3) CCl_4 $PM = 153,82 \text{ g/mol}$

$$\tilde{C}_p = 132 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \rho = 1,59 \text{ g/cm}^3 = 1590 \text{ kg/m}^3$$

$$\kappa = 9,05 \cdot 10^{-5} \text{ s/m}^2 = 8,93 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \quad T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = ?$$

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = \frac{\kappa^2}{K} T \tilde{V}$$

$$\frac{V}{m} = \frac{m}{\rho m} = \frac{PM}{\rho} = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = 49,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} = \frac{27 \cdot (8,314)^2 \cdot (385)^2}{64 \cdot (41,4 \cdot 10^5)} = 1,066 \text{ Pa} \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{T_c R}{8 P_c} = \frac{385 \cdot 8,314}{8 \cdot (41,4 \cdot 10^5)} = 9,66 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$2094387,75 \tilde{V}^3 - 3269,39 \tilde{V}^2 + 1,066 \tilde{V} - 1,00 \cdot 10^{-4} = 0$$

Substirre com a calculadora

i) SRK

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

Se $x=1$, $y=0$:

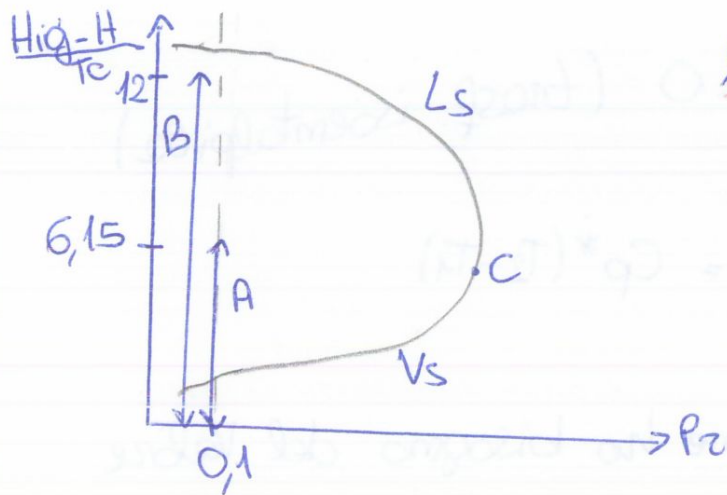
$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2 + b \tilde{V}}$$

$$\underline{H_2 - H_{2,ig}} = -C_p^*(T_2 - T_1) - 4384,66 = -3251,05 \text{ J/mol}$$

$$= -776,64 \text{ cal/mol}$$

$$\frac{H_2 - \tilde{H}_{2,ig}}{T_c} = 6,15 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

Adesso uso la regola delle leve:



$$\underline{x_{LS}} = \frac{A}{B} = 0,51$$

$$1) \text{ lmp} = 0,26246 - \frac{7,663}{T} + 0,868 \text{ lmt}$$

P in torr
T in Kelvin

$$\Delta \tilde{H}_{ev} = ? \text{ a } 300 \text{ K}$$

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

$$\frac{d \text{ lmp}}{dT} = \frac{7,663}{T^2} + \frac{0,868}{T} = 2,911 \cdot 10^{-3}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr}$$

$$\underline{\Delta \tilde{H}_{ev}} = 2,911 \cdot 10^{-3} \cdot RT^2 = 2178,79 \text{ J/mol}$$

$$\xi_{1,2} = \frac{-4,127 \pm 1,302}{16,508} \begin{cases} -0,328 & \text{NO} \\ -0,172 & \text{Si} \end{cases}$$

$$m_1 = 0,476 \text{ mol}$$

$$m_2 = 0,148 \text{ mol}$$



$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ mol}$$

$$\xi = ? \text{ a } 398 \text{ K, } 1 \text{ bar}$$

	N_2O_4	NO_2	
$\Delta_f H^\circ_{298}$	9,2	33,2	KJ/mol
\tilde{C}_p	33	23	J/mol·K

pro 25 e)
125

$$\Delta_r H_{298} = 2 \cdot 33,2 - 9,2 = 57,2 \text{ KJ/mol}$$

$$\tilde{H}_{T,i} = \tilde{H}_{298,i}^\circ + \int_{298}^T \tilde{C}_{p,i}^\circ dT$$

$\Delta_f \tilde{H}_{298,i}$

$$\tilde{H}_{T,i} = 57,2 + [46(398-298) - 33(398-298)] = 57200 + 1300 = 58500 \text{ J/mol}$$

Stesso procedimento utilizzando l'equazione di Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

0,148 8,314 298 398

$$K_p^\circ(T_2) = 52,5$$

$$m_1 = 1 - \xi \quad m_2 = 1 + \xi$$

$$m_2 = 2\xi$$

$$K_p^\circ = \frac{p}{p^\circ} \frac{(2\xi)^2}{(1+\xi)^2} = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2} \Rightarrow \xi = 0,964$$

$$\Delta H = 0 \quad H_f = H_i = 0 \text{ kJ/kg}$$

Sempre dallo stesso grafico:

$$W_{H_2SO_4} = 0,65 \quad H_f = 0 \rightarrow \underline{T_f} = 168,9 \text{ } ^\circ\text{C} \approx 150 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$(5) P = 1 \text{ atm}$$

Sistema V, L ideale

benzene (1)

P_i in mmHg

toluene (2)

T in K

$$\ln P_{v1} = 15,9008 - \frac{2788,506}{T - 52,36}$$

Grafico temp -
Composizione = ?

$$\ln P_{v2} = 16,0107 - \frac{3106,056}{T - 53,73}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$15,9008 - \frac{2788,506}{T - 52,36} = \ln 760$$

$$15,9008 T - 832,567 - 2788,506 = 6,633 T - 367,321$$

$$9,2678 T = 3273,752$$

$$T = 353,239 \text{ K} \rightarrow \underline{T_{eb,1}}$$

$$16,0107 - \frac{3106,056}{T - 53,73} = \ln 760$$

$$16,0107 T - 860,255 - 3106,056 = 6,633 T - 356,391$$

$$9,3777 T = 3273,751$$

$$T = 386,967 \text{ K} \rightarrow \underline{T_{eb,2}}$$

Fisso T_i : $T_{eb,1} < T_i < T_{eb,2}$

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

$$T_i = 369,093 \text{ K}$$

$$y = \frac{P_{v1} \cdot x_1}{P}$$

$$\gamma_2 = \exp\left\{ \frac{B}{1 + \frac{B}{2} \frac{x_2}{x_1}} \right\} = 1,205$$

$$P_1 = \gamma_1 x_1 P_{v1} = 2,325 \cdot 0,3 \cdot 0,63 = 0,439 \text{ bar}$$

$$P_2 = \gamma_2 x_2 P_{v2} = 1,205 \cdot 0,7 \cdot 0,40 = 0,337 \text{ bar}$$

$$P = P_1 + P_2 = 0,776 \text{ bar}$$

$$P y_i = P_1$$

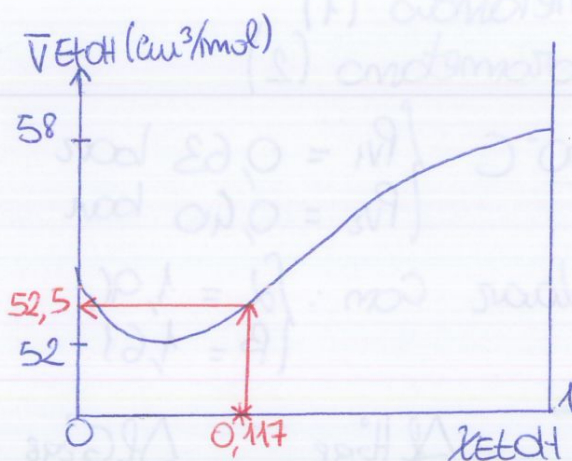
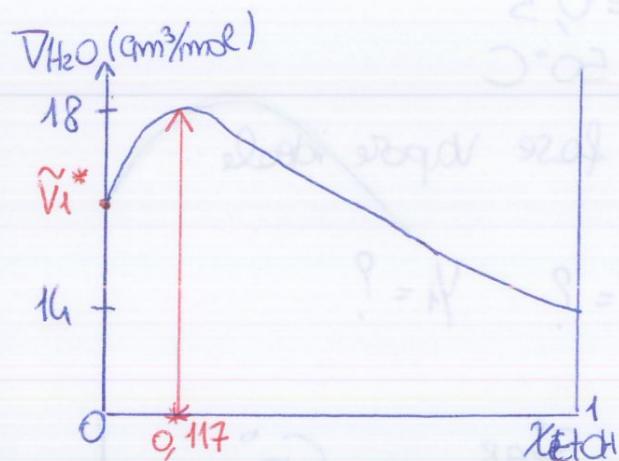
$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{0,439}{0,776} = 0,565$$

17) Acqua (1) $P = 1 \text{ bar}$
Etanolo (2) $T = 20^\circ \text{C}$

$$V_1 = \int \bar{V}(P, T, M_1, M_2) \\ \bar{V}(P, T, x_i)$$

Siccome P e T sono fissate, posso dire: $V_1 = \bar{V}(x_1)$

$V_1, \bar{V}, \Delta V_{\text{mix}} = ?$ a 1 bar, 20°C



$$m_1 = 3,87 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$m_2 = 0,516 \text{ mol EtOH}$$

$$V = m_1 \bar{V}_1 + m_2 \bar{V}_2$$

$$x_2 = x_{\text{EtOH}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,516}{3,87 + 0,516} = 0,117$$

dal grafico ricavo i due volumi:

$$\bar{V}_1|_{x_2} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\bar{V}_2|_{x_2} = 52,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

1. METODO:

$$\text{Van't Hoff: } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2(-16,45) = 32900 \text{ J/mol}$$

$$K_p^\circ(298) = \exp \left\{ - \frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT} \right\} = 586861,1389$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2(-46,11) = -92220 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r \tilde{C}_p^\circ = (2 \cdot 35,06) - (3 \cdot 28,826) - 29,125 = -65,477 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\tilde{H}_{450}^\circ = \tilde{H}_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r \tilde{C}_p^\circ dT =$$

$$= -92220 - 65,477(450 - 298) = -99132,506 \text{ J/mol}$$

$$\tilde{H}_{\text{medio}} = \frac{\tilde{H}_{450}^\circ + \tilde{H}_{298}^\circ}{2} = -95676,252 \text{ J/mol}$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(450)}{K_p^\circ(298)} = \frac{\Delta_r \tilde{H}_{\text{medio}}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{450} \right)$$

$$K_p^\circ(450) = e^{\left[\frac{\Delta_r \tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{450} \right) \right]} \cdot K_p^\circ(298) = 1,26$$

2. METODO: (piu preciso)

$$K_p^\circ(450) = \exp \left\{ - \frac{\Delta_r G_{450}^\circ}{RT} \right\}$$

$$\Delta_r \tilde{G}_{450}^\circ = \Delta_r \tilde{H}_{450}^\circ - T \Delta_r \tilde{S}_{450}^\circ$$

$$\Delta_r \tilde{S}_{298}^\circ = 2(192,45) - 3(130,686) - 191,61 = -198,762 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta_r \tilde{S}_{450}^\circ = \Delta_r \tilde{S}_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r \tilde{C}_p^\circ}{T} dT =$$

$$= -198,762 - 65,477 \ln \frac{450}{298} = -217,505 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta_r \tilde{G}_{450}^\circ = -99132,506 - 450 \cdot (-217,505) = -1255,256 \text{ J/mol}$$

$$K_p^\circ(450) = \exp \left\{ \frac{1255,256}{8,314 \cdot 450} \right\} = 1,4$$

$$\Delta \hat{H}_{500} = -92220 - 65,677(500 - 298) = -101606,35 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \hat{S}_{298} = 386,9 - 191,61 - 392,052 = -198,762 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta \hat{S}_{500} = \Delta \hat{S}_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \hat{C}_p}{T} dT =$$

$$= -198,762 - 65,677 \ln \frac{500}{298} = -222,29 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta_r \hat{G}_{500} = \Delta \hat{H}_{500} - T \Delta \hat{S}_{500} =$$

$$= -101606,35 + 500 \cdot 222,29$$

$$RT \ln K^\circ = -\Delta_r \hat{G}^\circ$$

$$K^\circ = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r \hat{G}^\circ}{RT} \right\} = 1,05$$

• CASO IDEALE :

$$K^\circ = \frac{Q_{\text{NH}_3}^2}{Q_{\text{N}_2} \cdot Q_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{f_3}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{f_1}{p^\circ}\right) \left(\frac{f_2}{p^\circ}\right)^3} = \frac{f_3^2}{f_1 \cdot f_2^3}$$

$$f = P \cdot x_i = P_i$$

• CASO REALE :

$$\frac{K^\circ}{p^\circ} = K_f = 1,05 \text{ bar}^{-1}$$

$$f_i(P, T, y_1, y_2, y_3)$$

$$f_i \approx y_i f_i^*(T, P) = y_i \varphi_i P$$

\uparrow
 P_i, T_i

	P_{O_2}, bar	T_{O_2}, K	P_2	T_2	φ_i
N_2	33,96	126,2	8,86	3,96	0,96
H_2	12,97	33,2	23,13	15,06	1,16
NH_3	112,8	405,6	2,66	1,23	0,65



Dissociazione di acido debole in H_2O .

$K_a^\circ = ?$ a 25°C , 1 bar

$m_{\text{tot}} = 0,2 \text{ mol/kg}$ $m(\text{H}^+) = ?$ $\text{pH} = ?$

$$RT \ln K_{\text{ix}} = -\Delta_r G^\circ$$

$$K_{\text{ix}} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right\}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} =$$

$$= -369,31 + 0 + 396,46 = 27,16 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{\text{ix}} = \exp\left\{-\frac{27160}{8,314 \cdot 298}\right\} = 1,75 \cdot 10^{-5} \rightarrow \underline{K_a^\circ}$$

Per calcolare γ_{\pm} uso la relazione di Davies:

$$\lg_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ z_- \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right]$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} \cdot 1^2 \cdot m_+ + \frac{1}{2} (-1)^2 m_- =$$

$$= \frac{1}{2} m_+ + \frac{1}{2} m_- = \frac{1}{2} (m_+ + m_-) =$$

Assumo che m_+ e m_- siano uguali perché il rapporto molare è sempre 1, quindi diventa $2m_+$:

$$= \frac{1}{2} (2m_+) = m_+$$

$$\lg_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 \left[\frac{\sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} - 0,3 m \right]$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,51 \left[\frac{\sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} - 0,3 m \right]}$$

La soluzione è diluita perché ho una concentrazione molto bassa pari a $0,2 \text{ mol/kg}$ e $\gamma = 1$.

$$K_a^\circ = \frac{\gamma_+ m_+ / m_0 \cdot \gamma_- m_- / m_0}{\gamma \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_0}} = \gamma_{\pm}^2 \frac{m_+^2}{m_{\text{ind}}} \cdot \frac{1}{m_0}$$

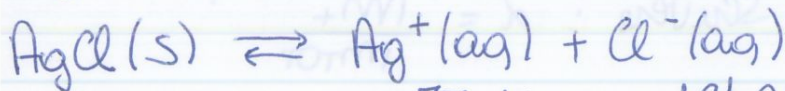
↙ ↘

indissociato

21) Solubilità

AgCl a 25°C

$K_{sp} = ?$ Solubilità?



-109,79

77,11

-131,23

$\rightarrow \Delta_f G^\circ [\text{kJ/mol}]$

$$\Delta_r G^\circ = 55,67 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{sp}^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1,76 \cdot 10^{-10}$$

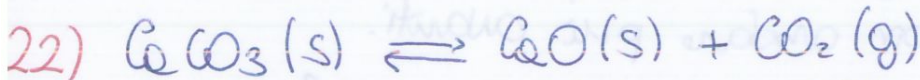
$$m_+ = m_- \text{ [mol/kg]}$$

$$K_{sp}^\circ = \frac{a_+ a_-}{a_s} = \gamma_+ \frac{m_+}{m_0} \gamma_- \frac{m_-}{m_0} = \gamma_{\pm}^2 \frac{m_+^2}{m_0^2}$$

$$m_+ = \sqrt{\frac{K_{sp}^\circ \cdot m_0^2}{\gamma_{\pm}^2}}$$

	γ_{\pm}	$m_+ = m_-$	γ_{\pm}
1)	1	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,996
2)	0,996	<u>$1,32 \cdot 10^{-5}$</u>	

$$\underline{m_+} = 1,32 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \rightarrow \text{Solubilità}$$



$$\Delta_f G^\circ \quad -1128 \quad -604 \quad -394 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ \quad -1206 \quad -635 \quad -393 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\tilde{C}_p^\circ \quad 84 \quad 42 \quad 23 \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

Trovare la pressione di decomposizione a 1000 K.

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -604 - 394 + 1128 = 130 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{p,298}^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT}\right\} = 1,676 \cdot 10^{-23} \text{ J/mol}$$

$$\tilde{H}_{298}^\circ = -635 - 393 + 1206 = 178 \text{ kJ/mol}$$

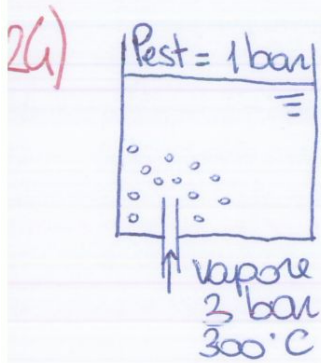
$$\Delta \tilde{C}_p^\circ = 42 + 23 - 84 = -19 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$l_u = \min(\hat{H}_e - \hat{H}_u)$$

$$e: T_e, P_e \rightarrow \hat{H}_e = 3699,6 \text{ kJ/kg} \quad \left. \begin{array}{l} \text{da tabelle del} \\ \text{vapore surriscaldato} \end{array} \right\}$$

$$u: T_u, P_u \rightarrow \hat{H}_u = 3278,2 \text{ kJ/kg}$$

$$l_u = 2,5 \frac{\text{kg}}{\text{s}} (3699,6 - 3278,2) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1053 \text{ kJ/kg}$$



inizio : $m_i = 100 \text{ kg H}_2\text{O}$

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

fine : $T_f = 80^\circ\text{C}$

Sistema adiabatico, serbatoio aperto : $m_v = ?$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{l}_u - \dot{l}_v + \dot{m}_e \hat{H}_e - \dot{m}_u \hat{H}_u$$

$$\dot{m}_e \hat{H}_e = \dot{m}_u \hat{H}_u$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \hat{H}_{\text{H}_2\text{O},i} + \dot{m}_v \hat{H}_v = \dot{m}_f \hat{H}_f$$

$$\dot{m}_f = (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_v)$$

$\hat{H}_{\text{H}_2\text{O},i}$: l'entalpia del liquido è sempre uguale all'entalpia del liquido saturo :

$$= 104,89 \text{ kJ/kg} \rightarrow \text{tabelle liq e vap saturo}$$

$$\hat{H}_v : \left. \begin{array}{l} P = 3 \text{ bar} \\ T = 300^\circ\text{C} \end{array} \right\} = 3069,3 \text{ kJ/kg}$$

\rightarrow tabelle vap. surriscaldato

$$\hat{H}_f : T = 80^\circ\text{C} : 334,91 \text{ kJ/kg}$$

\rightarrow tabelle liq e vap saturo

$$100 \text{ kg} \cdot 104,89 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \dot{m}_v \cdot 3069,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = (\dot{m}_v + 100) \cdot 334,91 \Rightarrow$$

$$104,89 + 3069,3 \dot{m}_v = 334,91 \dot{m}_v + 33491$$

$$\dot{m}_v = 8,61 \text{ kg}$$

$$P_{cr} = 50,36 \text{ bar}, \quad T_{cr} = 282,6 \text{ K}, \quad z_c = 0,276$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e}_v - \dot{e}_u + m_{in} \hat{h}_e - m_{in} \hat{h}_u$$

$$\dot{q} = \dot{m} (\tilde{h}_u - \tilde{h}_e) \quad m_e = m_u$$

Funzione di scostamento:

$$\tilde{h}_u - \tilde{h}_u^{id} = \textcircled{1}$$

$$\tilde{h}_u^{id} - \tilde{h}_e^{id} = \textcircled{2}$$

$$\tilde{h}_e^{id} - \tilde{h}_e = \textcircled{3}$$

$$\textcircled{1} P_r = \frac{P}{P_{cr}} = \frac{20}{50,36} = 0,397$$

$$T_r = \frac{T}{T_{cr}} = \frac{423,15}{282,6} = 1,498$$

Dal diagramma 4.6-4:

$$\frac{\tilde{h}_u^{id} - \tilde{h}_u}{T_{cr}} = 0,25$$

$$\tilde{h}_u - \tilde{h}_u^{id} = -0,25 \cdot T_{cr} = -0,25 \cdot 282,6 = -70,6 \text{ cal/mol}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \tilde{h}_u^{id} - \tilde{h}_e^{id} &= \int_{T_e}^{T_r} \tilde{c}_p^o dT = \int_{T_e}^{T_r} (0,966 + 3,375 \cdot 10^{-2} T) dT = \\ &= 0,966(423,15 - 373,15) + \frac{3,375 \cdot 10^{-2}}{2} ((423,15)^2 - (373,15)^2) = \\ &= 719 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

$$\textcircled{3} \tilde{h}_e^{id} - \tilde{h}_e$$

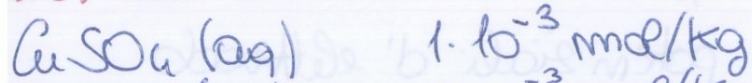
$$P_r = \frac{30}{50,36} = 0,595 \quad T_r = \frac{373,15}{282,6} = 1,32$$

Dallo stesso diagramma: $\frac{\tilde{h}_e^{id} - \tilde{h}_e}{T_{cr}} = 0,65$

$$\tilde{h}_e^{id} - \tilde{h}_e = 183,56 \text{ cal/mol}$$

$$\rightarrow \tilde{h}_u - \tilde{h}_e = 1 + 2 + 3 = 831,96 \text{ cal/mol}$$

28) Kilo Daniell (2) 25°C

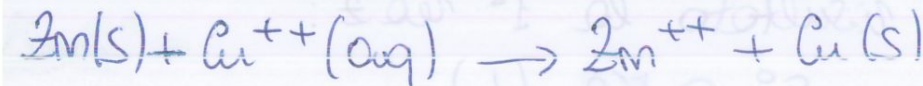
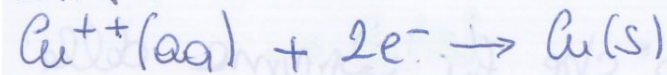
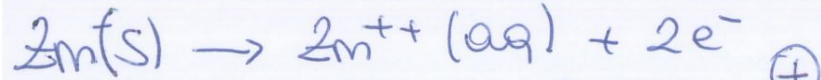
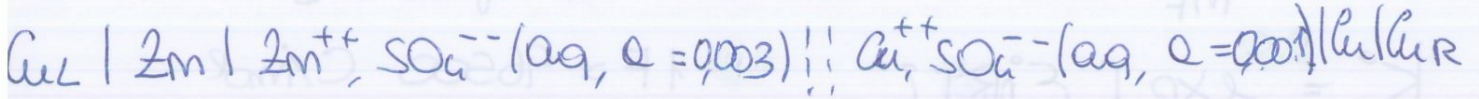


$\mathcal{E} = ?$

$\Delta_r G^\circ (\text{Zn}^{2+}) = -167,1 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r G^\circ (\text{Cu}^{2+}) = +65,6 \text{ kJ/mol}$

$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot |z_{m+}| |z_{m-}| \sqrt{I_m / \text{mol}}^0$



$\Delta_r G^\circ = -167,1 - 65,6 = -212,7 \text{ kJ/mol}$

$\mathcal{E}_0 = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = \frac{212700}{2 \cdot 96500} = 1,102 \text{ V}$

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

• CuSO_4 :

$$I_m = \frac{1}{2} (m_{\text{Cu}^{2+}} z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (10^{-3} \cdot 2^2 + 10^{-3} \cdot 2^2) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 4 \cdot \sqrt{4 \cdot 10^{-3}} = -0,129$

$\gamma_{\pm} (\text{CuSO}_4) = 0,763$

• ZnSO_4 :

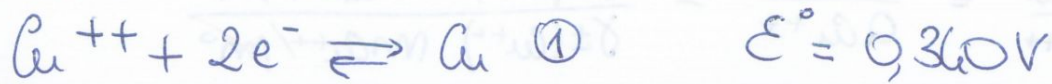
$$I_m = \frac{1}{2} (m_{\text{Zn}^{2+}} z_{\text{Zn}^{2+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (3 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

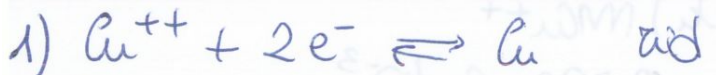
$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 4 \cdot \sqrt{12 \cdot 10^{-3}} = -0,2236$

$\gamma_{\pm} (\text{ZnSO}_4) = 0,598$

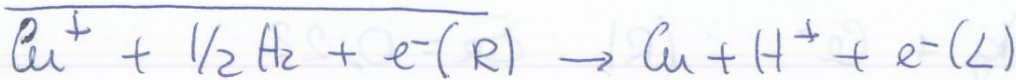
30) A 25°C



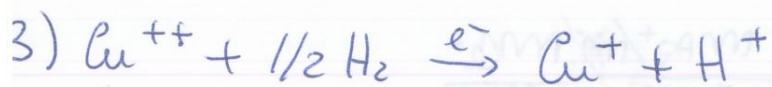
$\mathcal{E}^\circ \rightarrow$ sono stati calcolati in riferimento all'elettrodo di idrogeno e sono le forze elettromotrici di una cella galvanica.



$$\mathcal{E}^\circ(1) = - \frac{\Delta_r G^\circ(1)}{M(1) F} = +0,36$$



$$\mathcal{E}^\circ(2) = - \frac{\Delta_r G^\circ(2)}{M(2) F} = 0,520$$



$$\mathcal{E}^\circ(3) = - \frac{\Delta_r G^\circ(3)}{M(3) F} = - \frac{(\Delta_r G^\circ(1) - \Delta_r G^\circ(2))}{M(3) F} =$$

$$= - \frac{1}{M(3) F} \left(- \overset{\uparrow 2}{M(1) F} \mathcal{E}^\circ(1) + \overset{\uparrow 1}{M(2) F} \mathcal{E}^\circ(2) \right) =$$

$$= (2 \mathcal{E}^\circ(1) - \mathcal{E}^\circ(2)) = 2 \cdot 0,36 - 0,52 = 0,160 \text{ V}$$

1) Gas perfetto monoatomico

$$P_1 = 2 \text{ atm} \quad T_1 = 25^\circ \text{ C}$$

$$\gamma = 1,6 \quad C_V = \frac{3}{2} R$$

$$V_1 = 0,50 \text{ l} \quad V_2 = 1,00 \text{ l}$$

Trasf. adiabatica e reversibile

Calcolare: l , ΔU , P_2 , T_2

$$q = 0 \quad -l = \Delta U$$

$$\Delta U = -l = C_V \Delta T = m \tilde{C}_V \Delta T$$

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

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298,15 \text{ K} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$V_1 = 0,50 \text{ l} = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 1 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\underline{T_2} = 187,82 \text{ K}$$

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

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$P_1 = 2 \text{ atm} = 202650 \text{ Pa}$$

$$\underline{P_2} = 202650 \text{ Pa} \cdot 0,329 = 63683,46 \text{ Pa}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{202650 \text{ Pa} \cdot (0,50 \cdot 10^{-3}) \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} =$$

$$= 0,0408 \text{ mol}$$

$$\underline{\Delta U} = m \tilde{C}_V \Delta T = 0,0408 \text{ mol} \cdot 12,47 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (-110,33) \text{ K} = -56,133 \text{ J}$$

$$\underline{l} = -\Delta U = 56,133 \text{ J}$$

$$l = P \Delta V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_i V_i}{V} dV = P_i V_i \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$$

$$= P_i V_i \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

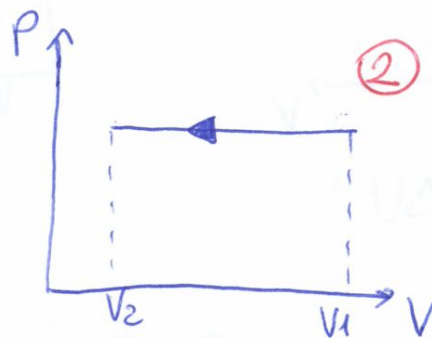
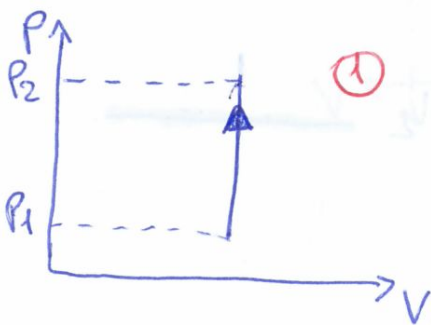
$$V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = \frac{5 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{20265} = 0,60 \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{n R T_2}{P_2} = \frac{5 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{202650} = 0,060 \text{ m}^3$$

$$l = 202650 \text{ Pa} \cdot 0,60 \text{ m}^3 \ln \frac{0,060}{0,6} = -28,06 \text{ kJ}$$

$$q = l = -28,06 \text{ kJ}$$

ii) Riscaldamento isocoro seguito da raffreddamento isobaro:



$$\textcircled{1} q - l = \Delta U$$

$$l = 0$$

$$q = \Delta U = n \tilde{C}_v \Delta T$$

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R$$

$$\tilde{C}_v = \tilde{C}_p - R = \frac{7}{2} R - R = \frac{5}{2} R = 20,785 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$PV = nRT$$

$$T_2 = \frac{PV}{nR} \quad (P = P_2 \quad V = V_1 = 0,60 \text{ m}^3)$$

$$T_2 = \frac{202650 \cdot 0,60}{5 \cdot 8,314} = 2924,96 \text{ K}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 2631,79 \text{ K}$$

$$q = \Delta U = n \tilde{C}_v \Delta T = 5 \cdot 20,785 \cdot 2631,79 = 274 \text{ kJ} \quad \color{red}{3}$$