



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1582A -

ANNO: 2015

# A P P U N T I

STUDENTE: Giunto

MATERIA: Termodinamica e Trasmissione del Calore.  
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.**


03\03

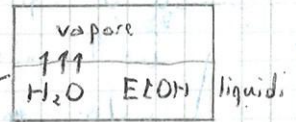
# Termodinamica

VANNI

Termodinamica → studio degli effetti dell'energia (in tutte le sue possibili forme) sul comportamento di un sistema

Applicazioni:

- conversione calore  $\rightleftharpoons$  lavoro
  - ↳ cicli termici → diretti → per la produzione di potenza
    - ↳ da calore a lavoro
  - ↳ inversi → da lavoro a calore
- conversione energia chimica  $\rightleftharpoons$  calore
  - ↳ combustione → studio del calore di reazione
- conversione energia chimica  $\rightleftharpoons$  lavoro elettrico
  - ↳ pile, elettrolizzatori
- predizione equilibri chimici 
- predizione equilibri fisici
  - ↳ equilibri di ripartizione fra le varie fasi
    - ↳ cambiano le composizioni di liquido e vapore
- stima delle proprietà termodinamiche
  - ↳  $H, G, V, S$  si ricavano a partire da altre grandezze misurabili ( $C_p, \beta, \dots$ )



Termodinamica → di equilibrio → valuta relazioni fra gli stati di equilibrio

↳ approccio sviluppato da Gibbs, Lewis, Guggenheim negli anni 1890-1940


dei processi irreversibili → valuta anche le cinetiche di trasformazione

↳ sviluppato da Onsager, Prigogine (1940-1980)

non la consideriamo → dà solo qualche informazione in più

Sistema termodinamico → porzione di materia investigata

↳ alcuni concetti hanno senso solo una volta individuato il sistema

superficie di  ambiente esterno (surroundings) attorno

sistema aperto → sistema che può scambiare materia con l'ambiente esterno

sistema chiuso → non può scambiare materia con l'ambiente esterno

↳ alcuni sistemi chiusi sono isolati

sistema isolato → sistema chiuso che non può scambiare energia con l'ambiente esterno



Equilibrio termodinamico include 3 aspetti:

- equilibrio meccanico → tutte le forze presenti nel sistema devono essere bilanciate
- equilibrio termico → non vi devono essere flussi di calore tra sistema e ambiente esterno o tra parti diverse del sistema
- equilibrio materiale → assenza di flussi di materia fra le varie parti del sistema dovuti a moti diffusivi  
 ↙ assenza di reazioni chimiche

Come si caratterizza uno stato di equilibrio termodinamico?

- sistema monofase → si definiscono le variabili  $P, T, n_1, n_2, \dots, n_N$   
 in questo modo il sistema è completamente definito  $N$ : numero componenti

EX.



$P = 1 \text{ bar}$      $T = 20^\circ\text{C}$      $n = 1 \text{ mol}$

da queste variabili si ricavano tutte le proprietà del sistema

$V = 18 \text{ cm}^3$     viscosità:  $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$      $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$

- sistema multifase ( $\varphi$  fasi)

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

oltre a  $T$  e  $P$  si definisce il numero di moli delle componenti di ogni fase

Variabili di stato →  $P, T, n$  → variabili indipendenti

Funzioni di stato →  $V, \mu, \rho, U, H$  → variabili che dipendono dallo stato

equazioni di stato → relazioni che legano le funzioni di stato alle variabili di stato

$V = F(P, T, n)$      $\mu = f(P, T, n)$      $H = F(P, T, n)$

Trasformazione / processo → passaggio di un sistema da uno stato termodinamico a un altro

EX.



stato di equilibrio → dipende da  $(P, T, n)$

→  $V = \frac{nRT}{P}$  avrei potuto definire lo stato di equilibrio

anche in termini di  $(P, V, n)$

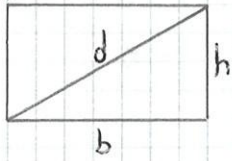
$T$  diviene funzione di stato     $T = \frac{PV}{nR}$

oppure  $(P, \tilde{V}, n) \rightarrow \begin{cases} V = n\tilde{V} \\ T = \frac{P\tilde{V}}{R} \end{cases}$  posso sfruttare le funzioni di stato per definire l'equilibrio in maniere diverse



Molte grandezze termodinamiche si ottengono con le derivate parziali

Ex.  $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$  → significa che P è costante



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

$\frac{\partial A}{\partial b} = ?$  ① ② ambiguità → A può dipendere da diverse variabili

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

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

l'obiettivo è mettere in relazione le derivate fra di loro pur non sapendo quali siano le formule esplicite funzionali

$F(x, y)$        $F(x, z)$

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

deve esistere una relazione del tipo  $y = y(x, z)$  il cui

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

↓ nell'es. precedente  $y = h = \sqrt{d^2 - b^2}$

$$\Rightarrow dF = \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right]}_{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}_{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x} dz$$

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

esiste un metodo più rapido per ottenere queste relazioni:

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

vogliamo ottenere  $F(x, z)$  con  $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z \Rightarrow z$  deve rimanere costante

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

divido formalmente tutto per  $dx$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{dx}{dx}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \rightarrow \text{ottingo la relazione precedente}$$

se voglio trovare  $\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \Rightarrow x$  deve rimanere costante

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{(dx)_x}_{=0} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x (dy)_x$$

divido formalmente tutto per  $dz$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \rightarrow \text{ottingo la relazione precedente}$$



$$\Delta E = \Delta U + (\Delta K + \Delta \Phi)$$

quasi sempre sono trascurabili rispetto a  $\Delta U$

EX.

1 Kg di  $H_2O$

a)  $v_i = 0 \text{ m/s}$      $v_f = 100 \text{ m/s}$

$$\Delta E = \Delta K = m \frac{v_f^2 - v_i^2}{2} = 1 \text{ Kg} \cdot \frac{100^2 - 0^2}{2} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

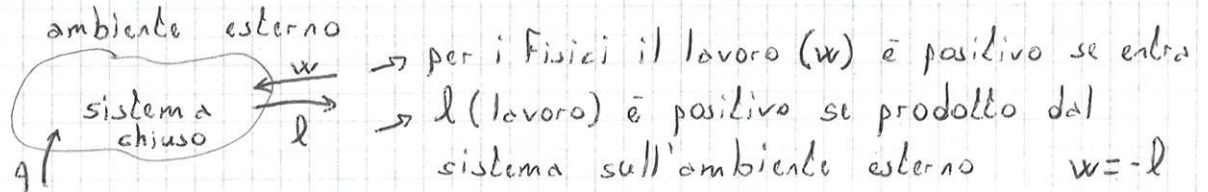
b)  $h_i = 0 \text{ m}$      $h_f = 100 \text{ m}$

$$\Delta E = \Delta \Phi = mg(h_f - h_i) \approx 1 \text{ Kg} \cdot 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot (100 - 0) \text{ m} = 1 \cdot 10^3 \text{ J}$$

c)  $T_i = 20^\circ\text{C}$      $T_f = 30^\circ\text{C}$

$$\Delta E = \Delta U = m \hat{C}_v (T_f - T_i) = 1 \text{ Kg} \cdot (4.2 \cdot 10^3) \frac{\text{J}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 10^\circ\text{C} = 42 \cdot 10^3 \text{ J}$$

⇒ con una variazione di soli  $10^\circ\text{C}$  l'energia interna varia molto più notevolmente rispetto a  $\Delta K$  e  $\Delta \Phi$



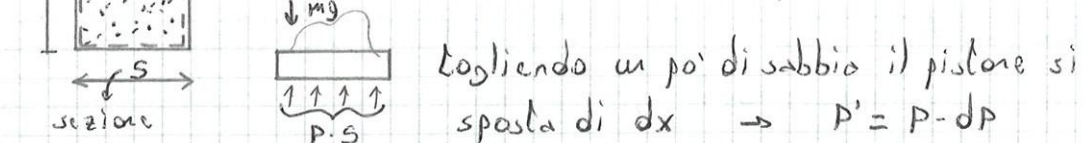
il calore è positivo se entra nel sistema

metodi di scambio di energia:

- 1- lavoro → scambio di energia fra sistema e ambiente esterno a seguito di azioni meccaniche/elettriche
- 2- calore → scambio di energia a seguito di una differenza di T

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

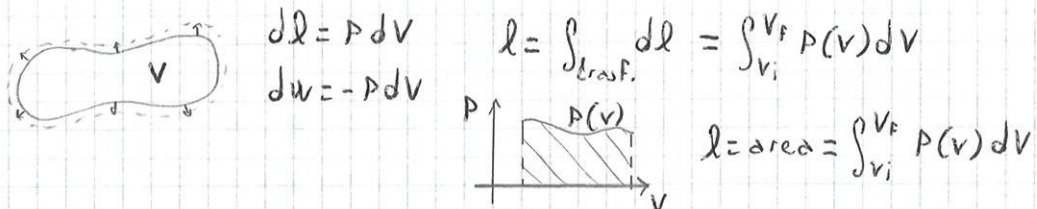
togliendo il vincolo, il gas si può espandere  
per calcolare il lavoro l'espansione dev'essere estremamente lenta (trasformazione reversibile)



$$dl = F dx = P \cdot s dx = P \cdot dV$$

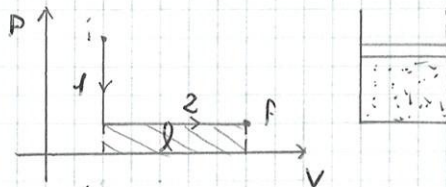
$F = P \cdot s$      $s \cdot dx = dV$

se il volume varia in un tempo breve, la P non è costante e si creano dei moti all'interno del sistema

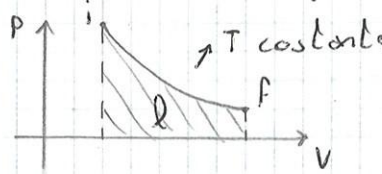




sistema chiuso  $\Rightarrow n$  costante



- 1- sottrazione di calore a  $V$  costante
- 2- riscaldamento in modo che il pistone si alzi e  $P$  rimanga costante



nonostante gli stati iniziale e finale siano identici, con questa trasformazione ottengo un lavoro maggiore

Calore  $q$ : grandezza definita dall'aumento di temperatura che è in grado di produrre un corpo

dipende dalla trasformazione

$$dq_{tr} = C_{tr} dT \rightarrow \text{proporzionale alla variazione di } T$$

sistema chiuso,  $P$  costante, solo lavoro di volume, monofase, composizione costante:

$$dq_p = C_p dT \rightarrow \text{capacità termica a } P \text{ costante del sistema}$$

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \tilde{C}_p = \frac{C_p}{n} \quad \text{calore specifico molare}$$

$$\hat{C}_p = \frac{C_p}{m} \quad \text{calore specifico massico}$$

sistema chiuso,  $V$  costante, solo lavoro di volume, monofase, composizione costante:

$$dq_v = C_v dT \rightarrow \text{capacità termica a } V \text{ costante del sistema}$$

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} \quad \tilde{C}_v = \frac{C_v}{n} \quad \text{calore specifico molare}$$

$$\hat{C}_v = \frac{C_v}{m} \quad \text{calore specifico massico}$$

$C_p \neq C_v \rightarrow$  il calore dipende dalla trasformazione  
non dall'istante iniziale e finale

unità di misura:

$$q \rightarrow J \text{ (Joule)} \quad C_p, C_v \rightarrow J/K \quad \tilde{C}_p, \tilde{C}_v \rightarrow J/K \cdot \text{mol} \quad \hat{C}_p, \hat{C}_v \rightarrow J/Kg \cdot K$$

$$dq = \underbrace{dT}_{\text{sistema}} + T_s \quad C_v = \frac{dq_v}{dT} \quad C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \begin{cases} C_p > 0 \rightarrow \text{se fornisco calore, la} \\ C_v > 0 \rightarrow T \text{ aumenta sempre} \end{cases}$$

per calcolare  $C_p$  e  $C_v$ ,  $T$  dev'essere uniforme in ogni parte del sistema

ciò accade solo se la  $T$  del sistema ( $T_s$ ) e quella dell'ambiente esterno ( $T_e$ ) hanno una differenza infinitesimale

$\Rightarrow$  trasformazione reversibile



fasi condensate (liquidi, solidi)  $\Rightarrow \Delta H \approx \Delta U$   
 perché  $P$  e  $V$  non subiscono grandi variazioni

sistema chiuso, lavoro solo di volume, monofase, 1 componente solo

a) trasformazione a  $P$  costante:

$$dq_p = dH = C_p dT \Rightarrow (dH)_p = C_p dT \rightarrow \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$$

$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p \rightarrow H = H(P, T) \rightarrow$  per definire bene lo stato dovremmo definire anche  $n$  ma essendo il sistema chiuso  $n$  è costante

$$\frac{C_p}{n} = \left(\frac{dH/n}{dT}\right)_p \quad \left(\frac{d\tilde{H}}{dT}\right)_p = \tilde{C}_p \rightarrow \tilde{H} = \tilde{H}(P, T) \Rightarrow \tilde{C}_p = \tilde{C}_p(P, T)$$

b) trasformazione a  $V$  costante:

$$dq_v = dU = C_v dT \Rightarrow (dU)_v = C_v dT \rightarrow \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = C_v$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = C_v \quad \tilde{C}_v = \left(\frac{d\tilde{U}}{dT}\right)_v \rightarrow \tilde{U} = \tilde{U}(V, T) \Rightarrow \tilde{C}_v = \tilde{C}_v(V, T)$$

per un gas perfetto  $C_p - C_v = nR$

ma in generale  $C_p - C_v = ?$

$$C_p - C_v = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p - \left(\frac{dU}{dT}\right)_v \quad H = U + PV \quad \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + P \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + P \left(\frac{dV}{dT}\right)_p - \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$$

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

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

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

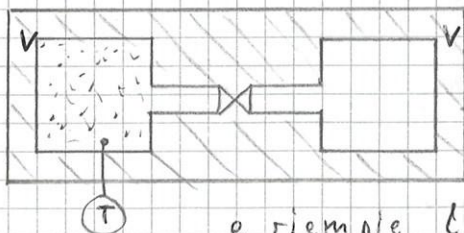
$$\Rightarrow C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \right]$$

quindi per definire tutte le caratteristiche di una sostanza, in generale abbiamo bisogno di 2 equazioni di stato:

①  $V = V(P, T)$  equazione di stato volumetrica

②  $U = U(V, T)$  equazione di stato termica

Esperimento di Joule  $\rightarrow$  consente di valutare  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$



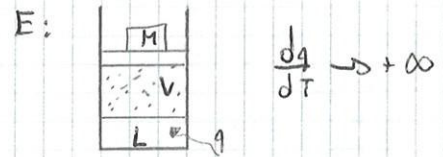
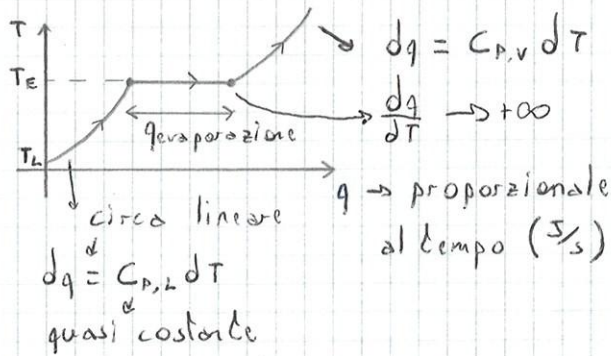
situazione iniziale:  $n, T_i, V_i = V$

$\rightarrow$  sistema coibentato (adiabatico)

aprendo la valvola il gas si espande e riempie tutto il volume disponibile

dopo aver raggiunto l'equilibrio  $\rightarrow$  situazione finale:  $n, T_f, V_f = 2V$





$E_1 \rightarrow E_2$   
 $q_{ev} - \int_{ev} dU = \Delta U = U_{v,E} - U_{l,E}$   
 $P(V_2 - V_1) = P(V_{v,E} - V_{l,E})$   
 $\Rightarrow q_{ev} = U_{v,E} - U_{l,E} + P V_{v,E} - P V_{l,E} = H_{v,E} - H_{l,E} = \Delta H_E$   
 $\Rightarrow q_{ev} = \Delta H_E \rightarrow$  valido anche per gli altri passaggi di stato

gas perfetto  $\begin{cases} PV = nRT \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \end{cases} \rightarrow U = U(V, T)$   
 $\rightarrow V$  non ha effetto su  $U \Rightarrow U = U(T)$

l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla sua  $T$   
 $\Rightarrow$  anche l'entalpia  $H = U + PV = U(T) + nRT = H(T)$

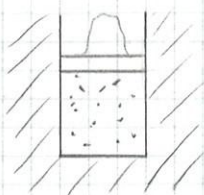
$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU(T)}{dT} \Rightarrow C_v = C_v(T)$

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH(T)}{dT} \Rightarrow C_p = C_p(T)$

$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \quad v = \frac{nRT}{P} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P}$

$C_p - C_v = \frac{nR}{P} P = nR \Rightarrow C_p - C_v = nR$

sistema chiuso, gas perfetto, solo lavoro di volume  
 espansione adiabatica reversibile:



$q - l = \Delta U \quad dq - dl = dU$   
 $dq = 0$  perché il sistema è adiabatico  
 $dl = PdV \quad dU = C_v dT \rightarrow da \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU(T)}{dT}$   
 $C_v dT = -PdV \quad -\frac{nRT}{V} dV = C_v dT$   
 perché gas ideale

consideriamo  $C_v$  costante:

$-\frac{nR}{n} \frac{dV}{V} = \frac{C_v}{n} \frac{dT}{T} \quad -R \frac{dV}{V} = \tilde{C}_v \frac{dT}{T} \quad -\frac{(\tilde{C}_p - \tilde{C}_v)}{\tilde{C}_v} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

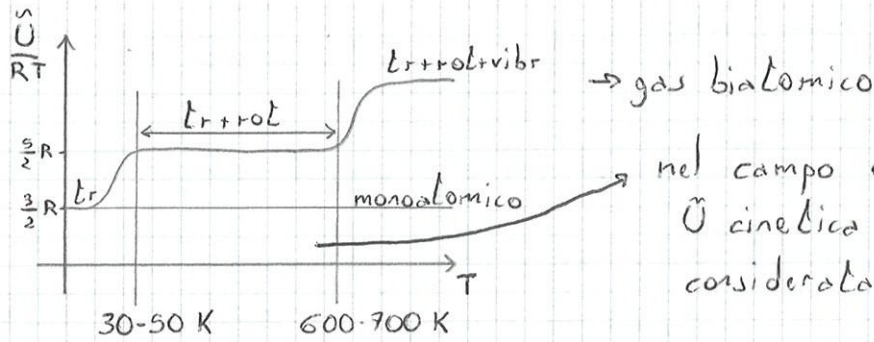
$\frac{\tilde{C}_p - \tilde{C}_v}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} - 1 = \gamma - 1 \quad \gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \quad -(\gamma - 1) \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$

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

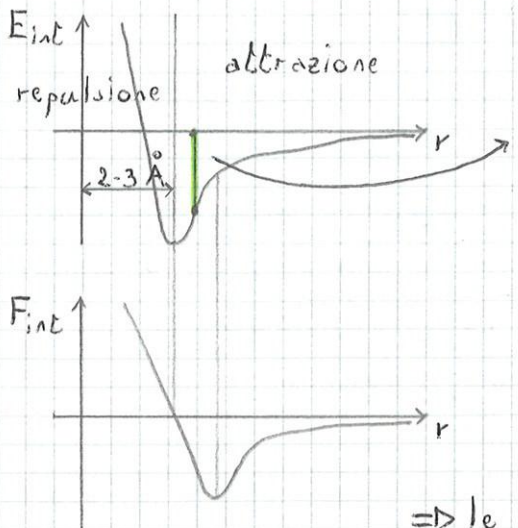
$\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma - 1} = \frac{T_f}{T_i} \quad T_i V_i^{\gamma - 1} = T_f V_f^{\gamma - 1} \quad T = \frac{PV}{nR}$

$\frac{P_f V_f}{nR} V_f^{\gamma - 1} = \frac{P_i V_i}{nR} V_i^{\gamma - 1} \quad P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma \rightarrow$  trasformazione politropica  
 $PV^\gamma = \text{costante} \quad TV^{\gamma - 1} = \text{costante}$





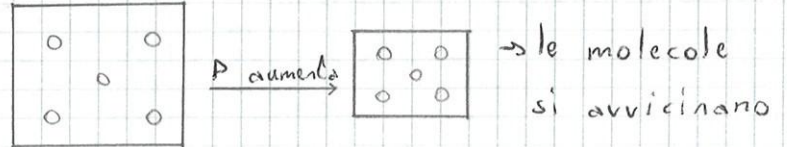
nel campo di T ambiente  $\bar{U}$  cinetica può essere considerata costante



$F_{int} = - \frac{dE_{int}}{dr}$   
 distanza media in un liquido  $\downarrow$   $E_{attr}$  è il termine preponderante nell'energia interna del liquido  
 in un gas leggero a P e T ambiente la distanza media fra le molecole è  $\approx 30-40 \text{ \AA}$   
 $\Rightarrow$  le forze intermolecolari sono praticamente nulle

$\frac{U_{interm}}{U_{tr}} = \frac{1}{1000} \div \frac{1}{100}$  a P e T ambiente (per i gas)  
 $\Rightarrow U_{interm}$  può essere trascurato

se aumentiamo P:



$\Rightarrow$  l'effetto delle forze intermolecolari può diventare importante  
 $P \approx 50 \text{ bar} \rightarrow \frac{U_{interm}}{U_{tr}} = \frac{1}{3} \div \frac{1}{2}$

II principio della termodinamica  $\rightarrow$  basato sulla definizione di entropia  
 entropia S  $\rightarrow$  proprietà estensiva dello stato di un sistema  
 $\downarrow$  variabile estensiva, proprietà di stato del sistema

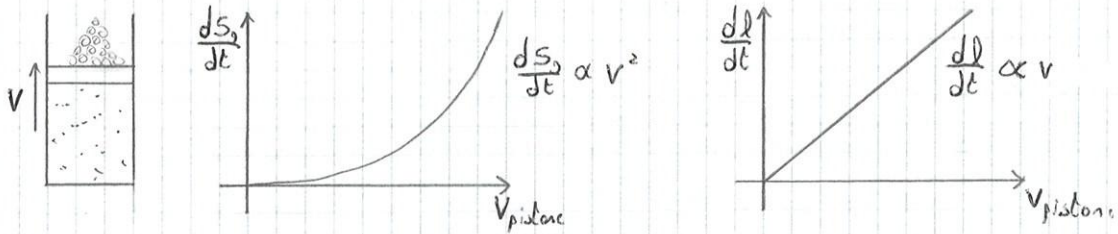
$dS = \frac{dq}{T} + dS_g$   
 $\underbrace{\quad}_{dS_e} \quad \underbrace{\quad}_{dS_i}$   
 T: temperatura assoluta del punto in cui il calore è fornito

componente esterna  $\rightarrow$  perché il calore è fornito dall'esterno del sistema  
 $dS_g$ : entropia generata internamente al sistema

$dS_g \begin{cases} = 0 & \text{trasf. reversibile} \rightarrow \text{trasformazione così lenta da far sì} \\ & \text{che il sistema sia sempre in equilibrio} \\ > 0 & \text{trasf. reali} \end{cases}$

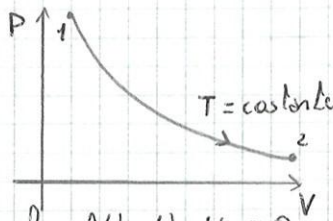
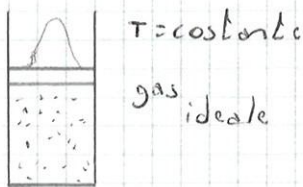
$\int_i^f dS = \int_i^f \frac{dq}{T} + \int_i^f dS_g \rightarrow S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq}{T} + S_g$   
 generalmente il valore non si riesce a valutare





$\frac{dl}{dt}$  : potenza sviluppata  
 $\rightarrow v$  molto basse il termine  $\frac{dS_g}{dt}$  diventa trascurabile  
 $\Downarrow$   
 trasformazioni possono essere considerate reversibili

Macchina termica  $\rightarrow$  sistema in grado di convertire energia termica in lavoro o viceversa in modo continuo  
 sistema chiuso  $\rightarrow$  la macchina deve operare in maniera ciclica



quando  $P_{int} = P_{est}$  il gas non si espande più  
 $\Downarrow$   
 un sistema di questo tipo non è in grado di produrre lavoro in modo continuo  
 $\Downarrow$   
 non è una macchina termica

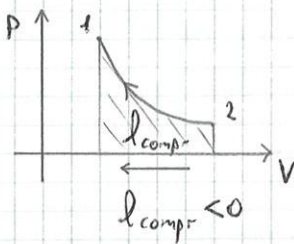
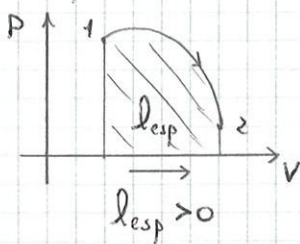
sistema chiuso  $\Rightarrow q - l = \Delta U = U_2 - U_1 = 0$

$q = l \rightarrow$  il gas compie lavoro perché assorbe calore dall'esterno

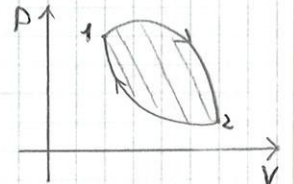
per renderlo una macchina termica dovrei ricompimere il gas  
 $\downarrow$  restituirei tutto il lavoro ottenuto

$\downarrow$  se la trasformazione non è reversibile, addirittura perderei energia in un ciclo

$\Rightarrow$  per avere una macchina termica non posso operare a  $T$  costante



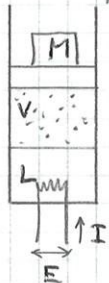
$\rightarrow$  in questo modo  $l_{exp} > |l_{compr}|$   
 $\Rightarrow$  ottengo lavoro positivo



l netto prodotto = area del ciclo

EX.

1-



$H_2O$  in ebollizione  $\Rightarrow T = 100^\circ C$      $P = 1 \text{ atm}$      $I = 0.5 \text{ A}$      $E = 12 \text{ V}$   
 in  $\Delta t = 300 \text{ s}$  evapora  $m_{ev} = 0.798 \text{ g}$      $M_{H_2O} = 18.02 \frac{\text{Kg}}{\text{kmol}}$   
 a  $100^\circ C, 1 \text{ atm}$      $\rho_L = 957.9 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$      $\rho_V = 0.5373 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$   
 $\Delta \hat{U}_{ev} ?$      $\Delta \hat{H}_{ev} ?$   
 $P = IV = 0.5 \text{ A} \cdot 12 \text{ V} = 6 \text{ J/sec}$      $q = 6 \frac{\text{J}}{\text{sec}} \cdot 300 \text{ s} = 1800 \text{ J}$



$$= \frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H} \Rightarrow 0 = \frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H} + S_g \quad q_L = q_H$$

perché  $q_H$  è uscente dalla macchina

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

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

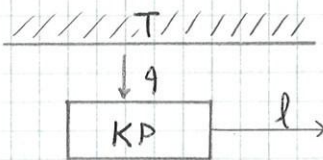
avevamo supposto  $T_H > T_L \Rightarrow \left( \frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right) < 0$

$\Rightarrow q_L < 0 \Rightarrow$  la direzione del calore non può essere quella supposta  
 $\downarrow$   
 $q_L$  è uscente dalla macchina  
 $\Rightarrow$  la macchina di Clausius non può esistere QDE

### II principio: Formulazione di Kelvin-Planck

non si può costruire una macchina termica ciclica che abbia come unico effetto la produzione di lavoro a partire da una sola sorgente di calore

DIM.



KP  $\rightarrow$  macchina di Kelvin-Planck

macchina in grado di produrre lavoro assorbendo calore da una sola sorgente

I principio:  $q - l = \Delta U_{\text{ciclo}} = 0 \quad q = l$

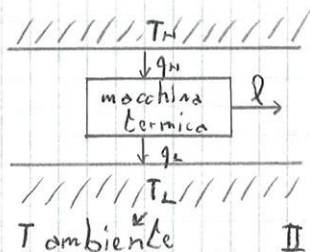
II principio:  $\Delta S_{\text{ciclo}} = \int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q}{T} + S_g$

$\Rightarrow q = -TS_g < 0 \Rightarrow l = q < 0$

$\Rightarrow$  il lavoro è assorbito dall'esterno ed è convertito in calore  
 $\downarrow$   
 il contrario non è possibile

$\Rightarrow$  la macchina di Kelvin-Planck non è realizzabile QDE

Affinchè una macchina termica produca lavoro è necessario che scambi calore con almeno 2 sorgenti



$\rightarrow$  motore termico più semplice

I principio:  $q - l = \Delta U_{\text{ciclo}} = 0 \Rightarrow q_H - q_L = l$   
 $q_L = q_H - l$

II principio:  $\Delta S_{\text{ciclo}} = \int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} + S_g = 0$

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

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

trasf. reversibile:  $S_g = 0 \Rightarrow l = q_H \left( 1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$   $\frac{T_L}{T_H} > 0 \Rightarrow 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$   
 calore fornito



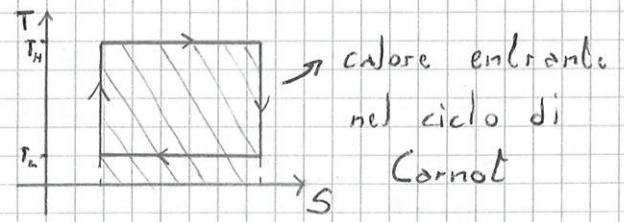
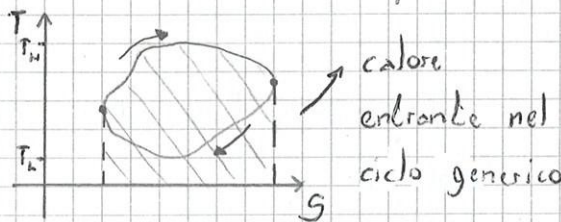
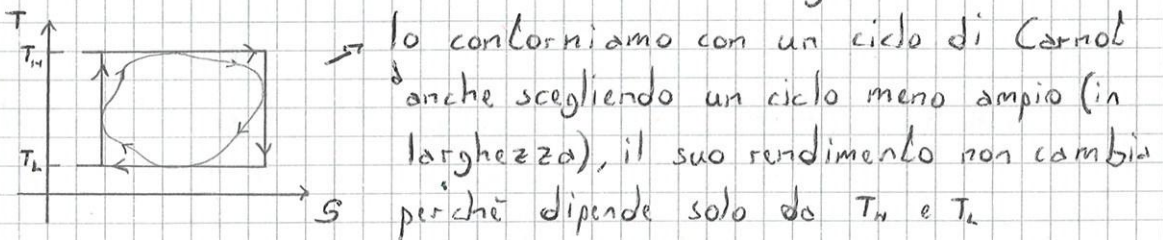
$\eta$  (rendimento) è stato ottenuto nella stessa forma  $\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$  nelle trasformazioni reversibili prima attraverso il I e il II principio (motore termico più semplice) e poi attraverso il I principio e la legge dei gas (macchina di Carnot)  
 $\Rightarrow$  ciò implica che la T termodinamica (II principio) sia la stessa della T della legge dei gas ideali  $\rightarrow T$  assoluta

14/03

motore di Carnot:  $\eta = \frac{l}{q_{in}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

il rendimento di un qualsiasi ciclo generico operante fra  $T_L$  e  $T_H$  è minore rispetto a quello di un ciclo di Carnot fra le stesse T

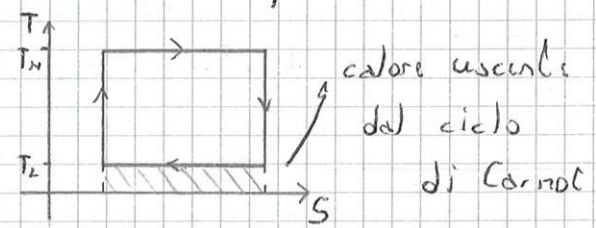
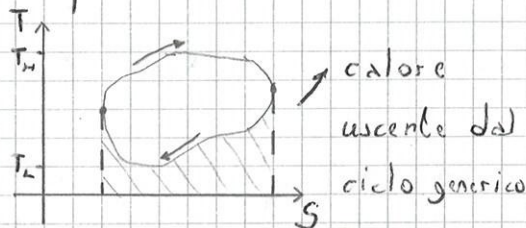
Dim. consideriamo un ciclo termodinamico generico:



$$\Rightarrow q_{in}^{gen} < q_{in}^c$$

l'area del ciclo è uguale a  $q_{tot}$

poiché stiamo considerando un ciclo  $\Rightarrow l = q \Rightarrow l^{gen} < l^c$



$$\Rightarrow q_{out}^{gen} > q_{out}^c$$

$$\eta = \frac{l}{q_{in}} = \frac{q_{in} - q_{out}}{q_{in}} = 1 - \frac{q_{out}}{q_{in}} \quad q_{out}^{gen} > q_{out}^c \quad q_{in}^{gen} < q_{in}^c$$

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

QDE

sistema monocomponente, monofase:

$n, P, T$  definiscono il sistema  $\rightarrow (n, P, T) \Rightarrow U, H, V, S, C_p, C_v$   
 se consideriamo solo le proprietà intensive (siamo interessati solo allo stato intensivo del sistema)  $P$  e  $T$  sono sufficienti:



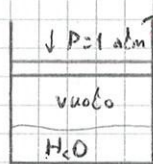
■ : abbasso la  $T$  (attraverso una trasformazione isobara)  
 ↓ avviene un passaggio fra gas e liquido con continuità delle proprietà → cambiano in modo graduale fra gas e liquido  
 Il diagramma rappresenta il comportamento tipico di tutti i fluidi  
 ↓ ciò che cambia sono la  $T$  e  $P$  critiche di ogni sostanza

EX.

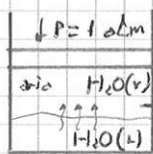
$H_2O$ :  $T_c \approx 650 \text{ K}$   
 $P_c \approx 220 \text{ bar}$

$CO_2$ :  $T_c \approx 300 \text{ K}$   
 $P_c \approx 70 \text{ bar}$

Fissata una temperatura, si ha compresenza di liquido e vapore solo a una determinata pressione (tensione di vapore) →  $P_v$   
 ↓ se invece si hanno altre fasi presenti, si può avere a praticamente  $\forall P$



↓  $P = 1 \text{ atm}$  →  $P$  costante  
 $T = 20^\circ\text{C}$   
 se la tensione di vapore è superiore alla  $P$  applicata, l'acqua evapora completamente  
 → a  $P$  costante si ha equilibrio soltanto per  $P = P_v$



↓  $P = 1 \text{ atm}$  →  $T = 20^\circ\text{C}$   
 → con la presenza di aria, alla pressione contribuisce pure questa; l'aria e vapore possono essere considerati gas perfetti (a basse  $P$ ) e quindi non interagiscono. La pressione è quindi data dalla frazione molare dell'aria e dalla frazione molare del vapore acqueo

↓ man mano che l'acqua evapora, aumenta la sua  $P$  parziale  
 quando questa raggiunge la tensione di vapore, il sistema si stabilizza  
 ↓ quindi per qualsiasi  $P$  applicata, a seconda della mole d'aria, posso avere la compresenza di vapore e liquido

$U, H, S$  possono essere ottenuti da comportamenti idealizzati:

- gas perfetto → fasi rarefatte
- liquido o solido incompressibile → fasi condensate
- gas perfetto:  $P\tilde{V} = RT$     $\tilde{U} = \tilde{U}(T)$     $\tilde{H} = \tilde{H}(T)$

$$\tilde{c}_v = \frac{d\tilde{U}}{dT} \quad d\tilde{U} = \tilde{c}_v dT \quad \tilde{U}_c(T_2) - \tilde{U}_c(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_v dT \approx \tilde{c}_v (T_2 - T_1)$$

se l'intervallo di  $T$  non è troppo alto,  $\tilde{c}_v \approx$  costante

$$\tilde{c}_p = \frac{d\tilde{H}}{dT} \quad d\tilde{H} = \tilde{c}_p dT \quad \tilde{H}_c(T_2) - \tilde{H}_c(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_p dT \approx \tilde{c}_p (T_2 - T_1)$$

se l'intervallo di  $T$  non è troppo alto,  $\tilde{c}_p \approx$  costante

per determinare  $U$  o  $H$  assolute: sappiamo che a  $T_0$   $U = U_0$

$$U(T) = U_0 + \int_{T_0}^T \tilde{c}_v dT \approx U_0 + \tilde{c}_v (T - T_0)$$

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T \tilde{c}_p dT \approx H_0 + \tilde{c}_p (T - T_0)$$



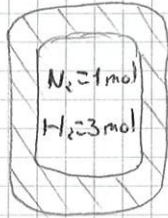




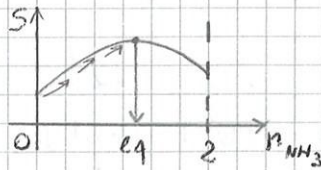
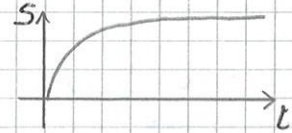
con un diagramma  $S-t$  non saprei lo stato in cui il sistema all'equilibrio si trova  $\rightarrow$  così, invece, conosco la  $m$  disciolta  
 se il ghiaccio si scioglie completamente, non ho la curva con pendenza negativa

EX.

autoclave  $\rightarrow$  sistema chiuso



posso però stabilire un grado di avanzamento determinato dalle moli di ammoniaca prodotte



$$0 \leq n_{NH_3} \leq 2$$

sistema chiuso, solo lavoro di volume  $\rightarrow dL_v = PdV$

I)  $dq - dL_v = dU$

II)  $dS = \frac{dq}{T} + dS_g \rightarrow dq = TdS - TdS_g \quad dE_{diss} = TdS_g \quad \begin{cases} > 0 \text{ trasf. naturale} \\ = 0 \text{ trasf. reversibile} \end{cases}$

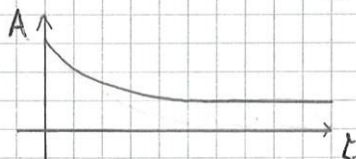
$$TdS - TdS_g - PdV = dU$$

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

a) trasformazione isoterma, isocora:  $\rightarrow$  posso farlo perché  $T$  è costante

$$-dE_{diss} = dU - TdS + P/dV \stackrel{P=0 \text{ isocora}}{=} dU - d(TS) = d(U - TS)$$

$$A = U - TS \rightarrow \text{energia libera di Helmholtz} \quad dA = -dE_{diss} \quad \begin{cases} < 0 \text{ trasf. reali} \\ = 0 \text{ equilibrio} \end{cases}$$



$\rightarrow$  il sistema raggiunge l'equilibrio quando l'energia libera di Helmholtz  $A$  è minima

EX.

$N_2, 10 \text{ bar}$	$O_2, 5 \text{ bar}$
$1 \text{ m}^3$	$2 \text{ m}^3$

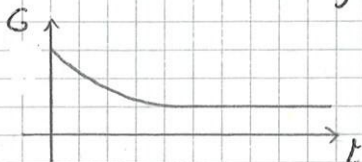
$\rightarrow$  possiamo trovare l'equilibrio attraverso il controllo di  $A$

b) trasformazione isoterma, isobara:

$$dE_{diss} = -(dU - dTS + dPV) = -d(U - TS + PV) \quad H = U + PV$$

$$dE_{diss} = -d(H - TS)$$

$$G = H - TS \rightarrow \text{energia libera di Gibbs} \quad dG = -dE_{diss} \quad \begin{cases} < 0 \text{ trasf. naturali} \\ = 0 \text{ equilibrio} \end{cases}$$



$\rightarrow$  il sistema raggiunge l'equilibrio quando l'energia libera di Gibbs  $G$  è minima  
 equilibrio  $\Rightarrow G = \min$



$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad dU = Tds - PdV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_v \underset{=0}{=} \\ \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad dH = Tds + VdP \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p \underset{=0}{=} \\ \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

conviene esprimere le variabili in funzione di proprietà misurabili  
 Ex.  $C_p, C_v$ , proprietà volumetriche  $\rightarrow V = V(P, T)$  o  $\alpha, \kappa$

21/03

Relazioni di Maxwell:

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

$$dU = T \cdot ds - P \cdot dV \quad \rightarrow \quad dz = Mdx + Ndy$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}\right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V}\right)_S$$

$$\Rightarrow \textcircled{1} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

$$\textcircled{2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \textcircled{3} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\textcircled{4} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \rightarrow \text{più importanti}$$

$P, V, T \rightarrow$  variabili/grandezze fisiche  $\rightarrow$  misurabili

$U, H, S, A, G \rightarrow$  grandezze convenzionali  $\rightarrow$  qualcuno ha deciso un valore di riferimento

$$\Delta U = q - l \rightarrow \text{fisica}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \rightarrow \text{fisica}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} \rightarrow \text{fisica}$$

$$\Delta G_T \rightarrow \text{fra due stati alla stessa } T \quad G = H - TS$$

$$\Delta G_T = G_2(T) - G_1(T) = \Delta(H - TS) = \Delta H - T \Delta S \rightarrow \text{fisica}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - T_2 S_2 - H_1 + T_1 S_1 = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

non riesco a eliminare la condizione scelta per valutare l'entropia

$\Rightarrow \Delta G$  generico è una grandezza convenzionale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} \rightarrow \text{tutte le derivate di } U, H, S \text{ sono grandezze fisiche}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \approx \frac{G_2(P_2, T) - G_1(P_1, T)}{P_2 - P_1} \rightarrow G \text{ isoterma} \rightarrow \text{grandezza fisica}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \approx \frac{G_1(P, T_2) - G_1(P, T_1)}{T_2 - T_1} \rightarrow \text{convenzionale}$$

bisogna verificare che le grandezze che si usano siano fisiche

$\rightarrow$  non voglio ottenere risultati che dipendono da un riferimento scelto



A e G si possono trovare una volta determinati U, H, S

Variazioni di temperatura:

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \tilde{C}_V \rightarrow \text{se ho una variazione di } T (\Delta T) \text{ ho una variazione di } \tilde{U} \text{ pari a } \tilde{C}_V \Delta T$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P = \tilde{C}_P \rightarrow \text{se ho una variazione di } T (\Delta T) \text{ ho una variazione di } \tilde{H} \text{ pari a } \tilde{C}_P \Delta T$$

essendo  $\tilde{C}_V$  e  $\tilde{C}_P$  numeri grandi, le variazioni di T non possono essere trascurate nel calcolo di  $\tilde{H}$  e  $\tilde{U}$

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \frac{\tilde{C}_V}{T} \quad \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P = \frac{\tilde{C}_P}{T} \rightarrow \text{lo stesso vale per } \tilde{S}$$

Variazioni di volume:

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

gas ideale: per un gas ideale questo termine è = 0

⇒ posso trascurare l'effetto del volume sull'energia interna

fase condensata: assume valori di qualche migliaio di bar

⇒ effetto importante → non può essere trascurato

gas reale: effetto piccolo a basse P

effetto elevato ad alte P

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P \rightarrow \tilde{V} \text{ deve essere sempre considerato per calcolare } \tilde{S}$$

$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{V}}\right)_T$  → non lo consideriamo perché H in genere è calcolato rispetto a P e T (non V)

Variazioni di pressione:

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

gas ideale: termine = 0 ⇒ effetto trascurabile

fase condensata:  $\tilde{V}$  molto piccolo ⇒  $\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}$  piccolo

⇒ effetto ~ trascurabile →  $\Delta P < 10$  bar liquidi

→  $\Delta P < 100$  bar solidi

gas reale: effetto moderato a media pressione

a seconda della misurazione considerata può essere trascurato o no

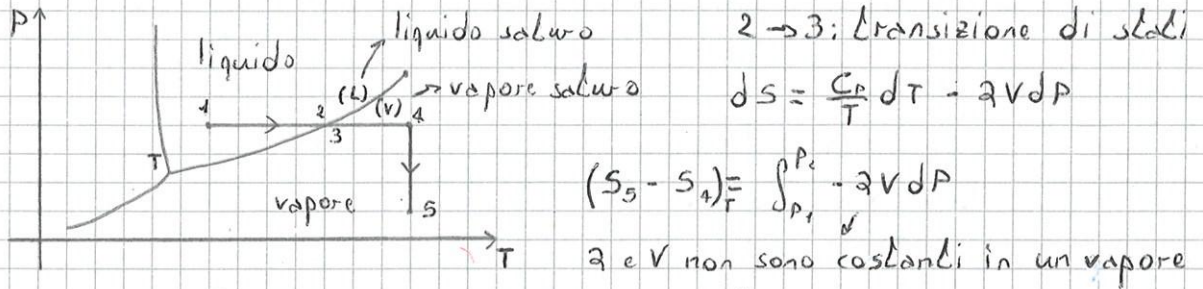
$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P \quad \text{gas (reali e ideali): effetto importante dovuto a } \tilde{V}$$

fase condensata:  $\tilde{V}$  piccolo ⇒ effetto trascurabile

$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial P}$  → non lo consideriamo perché U in genere è calcolato rispetto a V e T (non P)



- ora valutiamo il salto di entropia in presenza di un cambiamento di stato; considero sempre una trasformazione reversibile divisa in 2 tratti, uno isobaro e uno isoteramico:



$$(S_4 - S_3)_P = \int_{T_3}^{T_4} \frac{C_{p,v}}{T} dT$$

$$(S_2 - S_1)_T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,l}}{T} dT$$

$S_3 - S_2 = \frac{\Delta H_{ev}}{T} \rightarrow C_p$  non è definito per un passaggio di stato, quindi non posso usare il differenziale

differenza di entropia fra vapor saturo e liquido saturo

$\Rightarrow \Delta S = S_5 - S_1 \rightarrow$  somma dei 4 termini trovati

analogamente si calcolano  $\Delta G, \Delta H, \Delta A$ ; partendo dai loro differenziali, calcolo la differenza fra stato iniziale e finale attraverso la trasformazione più comoda

$$\Delta H? \quad dH = C_p dT + (v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P) dP$$

### Energia libera di Gibbs

parametro fondamentale per calcolare equilibri chimici e fisici

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow \text{ottenuto da:}$$

$$dq - dl = dU \rightarrow \text{per un sistema chiuso}$$

$$TdS - PdV = dU \rightarrow \text{trasm. reversibile + lavoro solo di volume}$$

$$G = U + PV - TS \rightarrow \text{definizione}$$

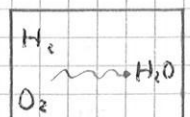
$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

$G \rightarrow$  Funzione di stato  $\rightarrow$  la valuto fra due stati qualsiasi purché esista una trasformazione reversibile che li colleghi

definizione di  $G$  ha come ipotesi che la trasform. sia reversibile se il sistema è a composizione costante  $\rightarrow$  stato caratterizzato solo da  $T, P$

$$\Rightarrow dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_V dP$$

consideriamo ora un sistema chiuso in cui avviene una reazione chimica: non posso usare la relazione precedente perché ogni reazione chimica è intrinsecamente





dal punto di vista pratico:  $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$  (4)  
 da usare con variazioni di composizioni

Nota l'espressione di G, posso ricavare quella di tutte le altre grandezze:

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

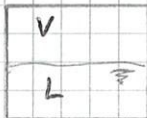
equazione di Gibbs più un termine aggiuntivo dovuto alle variazioni di composizione

$\Rightarrow$  analogamente per H e A:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

Per un sistema con compresenza di liquido e vapore (multifase):



$G = G_L + G_V \rightarrow$  variabile estensiva

posso valutare separatamente G del liquido e G del vapore e poi sommarle

$$\begin{cases} dG^V = -S^V dT^V + V^V dP^V + \sum \mu_i^V dn_i^V \\ dG^L = -S^L dT^L + V^L dP^L + \sum \mu_i^L dn_i^L \end{cases} \quad dG = dG^L + dG^V$$

se supponiamo le due fasi in equilibrio, devono essere rispettati:

- equilibrio termico  $dT^L = dT^V = dT$

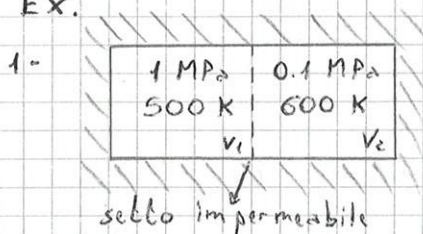
- equilibrio meccanico  $dP^L = dP^V = dP$

$$dG = dG^V + dG^L = -(S^V + S^L) dT + (V^V + V^L) dP + \sum \mu_i^L dn_i^L + \sum \mu_i^V dn_i^V$$

nel caso di più di 2 fasi in equilibrio simultaneamente:

$$dG = -\sum_a S^a dT + \sum_a V^a dP + \sum_a \sum_i \mu_i^a dn_i^a \quad a: \text{fase}$$

EX.



pareti rigide e adiabatiche  $V_1 = V_2 = V$

vapor d'acqua in condizioni non ideali

a un certo punto il setto si rompe

$T_f$   $P_f$

I)  $q-l = \Delta U$  con  $q=0$  (adiabatico) e  $l=0$  (pareti rigide)  $\Rightarrow U = \text{cost.}$

$$U_i = m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 \quad \text{dove} \quad \begin{cases} \hat{U}_1 = 3124.4 \text{ KJ/Kg} \\ \hat{U}_2 = 3301.9 \text{ KJ/Kg} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ da tabella}$$

$$m_1 = \frac{V}{\hat{V}_1} \quad m_2 = \frac{V}{\hat{V}_2} \quad \text{dove} \quad \begin{cases} \hat{V}_1 = 0.3541 \text{ m}^3/\text{Kg} \\ \hat{V}_2 = 4.028 \text{ m}^3/\text{Kg} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ da tabella}$$

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



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

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{H}_{L,i} = \Delta \hat{H}_{fus} + \hat{C}_{p,L} (T_{L,i} - T_{fus}) \\ \hat{H}_{L,f} = \Delta \hat{H}_{fus} + \hat{C}_{p,L} (T_{L,f} - T_{fus}) \end{cases}$$

$$\Delta \hat{H}_{fus} = 80 \text{ cal/g}$$

$$\hat{C}_{p,L} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$$

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

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

$$T_{L,f} - T_{fus} = \frac{m_L}{m_L + m_S} (T_{L,i} - T_{fus}) - \frac{m_S}{m_L + m_S} \frac{\Delta \hat{H}_{fus}}{\hat{C}_{p,L}} = -5.2^\circ\text{C} \Rightarrow T_F = 24.8^\circ\text{C}$$

26/03

potenziale chimico:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$   $G = G(T, P, n_1, \dots, n_c)$

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

per ogni fase  $\alpha$  del sistema:  $dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$

per il sistema complessivo:  $G = \sum_\alpha G^\alpha \Rightarrow dG = \sum_\alpha dG^\alpha$

tenendo presente che all'equilibrio  $T$  e  $P$  sono costanti per ogni fase

$$\Rightarrow dG = \sum_\alpha dG^\alpha = - \left( \sum_\alpha S^\alpha \right) dT + \left( \sum_\alpha V^\alpha \right) dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha =$$

Funzioni estensive

$$= -SdT + VdP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

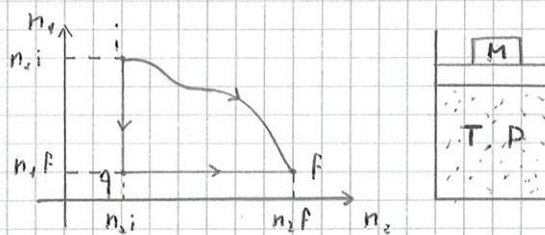
il potenziale chimico è una grandezza intensiva (J/mol) riferito all'unità di materia

supponiamo di avere un sistema formato da una sola componente:

$$G = n_i \tilde{G}_i(T, P) \rightarrow \text{non dipende da } n \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \tilde{G}_i$$

potenziale chimico coincide con l'energia libera molare

sistema a  $T, P = \text{costanti}$  dove avviene una reazione chimica:  $A_1 \rightarrow A_2$



trasformazione irreversibile  
non possiamo valutare  $\Delta G$  sfruttando il percorso  
 $\Delta G = ?$

per una trasf. reversibile:  $dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$

possiamo ipotizzare di passare da  $i$  a  $f$  attraverso una sequenza di 2 trasformazioni reversibili:

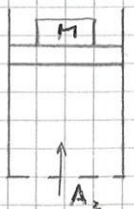
1)  $i \rightarrow q$  riduco  $n_1$  dal valore iniziale a quello finale

$$n_1: n_{1,i} \rightarrow n_{1,f} \quad n_2: n_{2,i}$$

2)  $q \rightarrow f$  membrana permeabile solo al componente 2

faccio entrare  $A_2$

$$n_1: n_{1,f} \quad n_2: n_{2,i} \rightarrow n_{2,f}$$





$\Rightarrow \mu_i^a = \mu_i^b \quad i=1,2,\dots,c \quad \rightarrow$  equilibrio di fase  
 le condizioni di equilibrio di fase implicano che i potenziali chimici di ogni componente siano uguali per ciascuna fase

consideriamo un sistema in cui vi è un solo componente che si può trasferire da una fase all'altra:

$$dG = \sum_i (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a \begin{cases} = 0 & \text{all'equilibrio} \\ < 0 & \text{trasf. naturale} \end{cases}$$

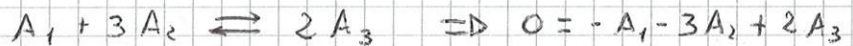
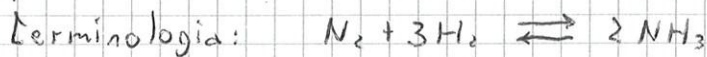
se  $dn_i^a > 0$  (trasferimento da b ad a), affinché  $dG < 0$ ,

$$\mu_i^a - \mu_i^b < 0 \quad \Rightarrow \mu_i^a < \mu_i^b$$

$\Rightarrow$  il trasferimento di materia avviene sempre da potenziali chimici maggiori a quelli minori

più è alta la differenza fra i potenziali, più è facile che avvenga la trasformazione

### Equilibrio di reazione:



segno - ai coefficienti stoichiometrici dei reagenti

$$\sum_i \nu_i A_i = -A_1 - 3A_2 + 2A_3 = 0 \quad \rightarrow \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = -3 \quad \nu_3 = 2$$

introduciamo una nuova variabile:

$\xi(x_i)$ : grado di avanzamento della reazione

EX.

$n_{1,i} = 10 \text{ mol}$	1
$n_{2,i} = 50 \text{ mol}$	2
$n_{3,i} = 0 \text{ mol}$	3

$n_i$ : moli presenti di una specie

$$n_i = n_{i,0} + n_g \rightarrow \text{moli generate}$$

$\uparrow$   
moli iniziali

$t = 0 \text{ min} \quad t = 10 \text{ min} \quad t = 30 \text{ min}$

①	10 mol	7 mol	4 mol
②	50 mol	41 mol	32 mol
③	0 mol	6 mol	12 mol

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

$n_g (10 \text{ min})$

$n_g (30 \text{ min})$

①	-3	-6
②	-9	-18
③	+6	+12
$\xi$	3 mol	6 mol

$n_{g,i}$ : proporzionali al coefficiente stoichiometrico

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



$$\begin{cases} P, T \\ x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)} \\ x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_c^{(2)} \\ \vdots \\ x_1^{(\varphi)}, x_2^{(\varphi)}, \dots, x_c^{(\varphi)} \end{cases} \rightarrow \text{numero variabili: } 2 + C \cdot \varphi$$

relazioni che permettono di ridurre il numero di variabili:

•  $\sum_{i=1}^c x_i^{(\varphi)} = 1 \rightarrow \varphi$  equazioni

• condizioni di equilibrio:  $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}$   
 $\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}$   
 $\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}$

$\Rightarrow (\varphi - 1) \cdot C$  equazioni di equilibrio

$\Rightarrow$  variabili:  $2 + C \cdot \varphi$  equazioni:  $\varphi + (\varphi - 1) \cdot C$   
 $\Rightarrow \nu = 2 + C \cdot \varphi - (\varphi + (\varphi - 1) \cdot C) = 2 + C - \varphi$   
 $\downarrow$  grado di varianza

28/03

sistema chiuso, solo lavoro di volume, no reazioni chimiche,  
 $\varphi$  fasi,  $c$  componenti chimici:

stato intensivo:  $\begin{cases} T, P \\ x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)} & \text{fase 1} \\ \vdots \\ x_1^{(\varphi)}, x_2^{(\varphi)}, \dots, x_c^{(\varphi)} & \text{fase } \varphi \end{cases}$

$\Rightarrow$  variabili:  $2 + C \cdot \varphi$

fattori fisici  $\downarrow$  frazioni molari

per ogni fase:  $x_1^{(k)} + x_2^{(k)} + \dots + x_c^{(k)} = 1 \quad k = 1, 2, \dots, \varphi$

$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}$   
 $\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}$   
 $\rightarrow c(\varphi - 1)$  condizioni di equilibrio

$\Rightarrow$  equazioni:  $\varphi + (\varphi - 1) \cdot c$   
 $\downarrow$  congruenza  $\downarrow$  condizioni di equilibrio

variabili totali indipendenti sono date dal numero di variabili meno le equazioni che le legano:

$\nu = 2 + C \cdot \varphi - \varphi - c(\varphi - 1)$

$\nu = C + 2 - \varphi \rightarrow$  numero di variabili intensive indipendenti



condizioni elettro-neutralità:  $C_{Cl^-} + C_{CH_3COO^-} + C_{OH^-} = C_{H^+} + C_{K^+}$

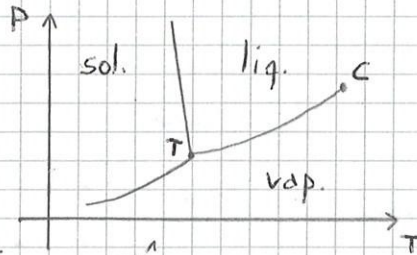
$C_{K^+} = C_{Cl^-} \Rightarrow a=2$

$\nu = F + C - \varphi - r - a = 2 + 7 - 1 - 2 - 2 = 4$

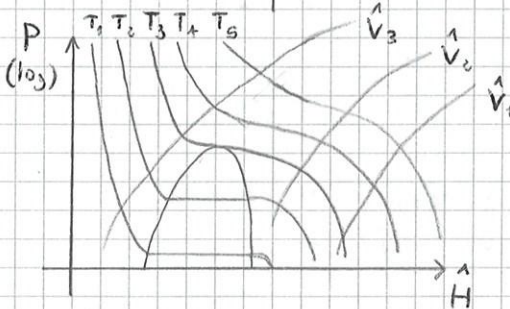
$\Rightarrow$  per definire il sistema:  $T, P, pH, C_{K^+}$

Sistemi monocomponente ( $c=1$ ):

EX.  $H_2O$

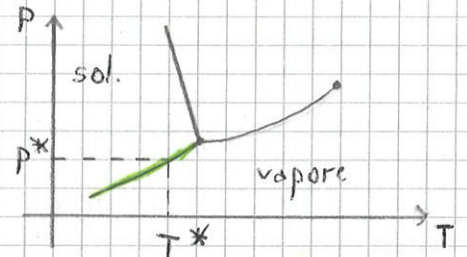


$\nu = c + F - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$   
 Tutti i diagrammi termodinamici per i monocomponenti sono costituiti da 2 variabili di base



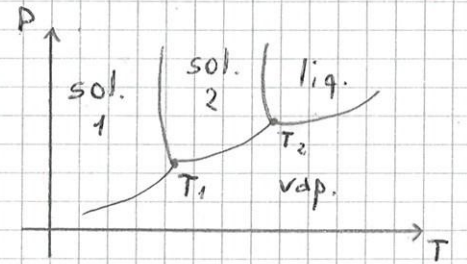
se  $\begin{cases} c=1 \\ \varphi=2 \end{cases} \Rightarrow \nu=1$

ad esempio se ho la presenza contemporanea di solido e vapore, il sistema può muoversi solo lungo una linea



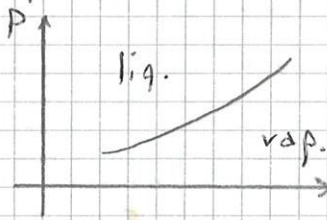
si possono anche avere più punti tripli in un sistema

EX. zolfo può avere due fasi solide diverse



sistemi monovarianti in cui si ha equilibrio di fase:

equilibrio bifasico:



$c=1 \quad \varphi=2$

condizioni equilibrio:  $\mu_{L,i} = \mu_{V,i} \quad i=1,2,\dots,c$

$\Rightarrow \mu_L = \mu_V$  (un solo componente)

se ho 1 solo componente:  $\tilde{G}_L = \tilde{G}_V$

$\tilde{G}_L(T,P) = \tilde{G}_V(T,P) \rightarrow P = f(T)$

perché il sistema è monovariante definita  $T, P$  è determinata di conseguenza



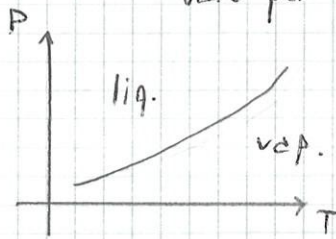
$$\Rightarrow \tilde{G}_L(P, T) - \tilde{S}_L(P, T)dT + \tilde{V}_L(P, T)dP = \tilde{G}_V(P, T) - \tilde{S}_V(P, T) + \tilde{V}_V(P, T)$$

$$\Rightarrow -\tilde{S}_L dT + \tilde{V}_L dP = -\tilde{S}_V dT + \tilde{V}_V dP$$

$$(\tilde{S}_V - \tilde{S}_L) dT = (\tilde{V}_L - \tilde{V}_V) dP \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{S}_{ev}}{\Delta \tilde{V}_{ev}}$$

$$\Delta \tilde{S}_{ev}(P, T) = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T}$$

$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{S}}{\Delta \tilde{V}} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T \Delta \tilde{V}_{ev}}$  → equazione di Clapeyron  
vale per qualunque passaggio di stato



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

↓ derivata della curva

l'equazione di Clapeyron in forma originale si usa solamente per le fasi condensate

se il vapore è a bassa pressione → semplificazione

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

bassa densità

↓ condizioni quasi ideali

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

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T^2 R}$$

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

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

→ equazione di Clausius-Clapeyron

31/03

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

se  $\Delta \tilde{H}_{ev} = \text{costante}$ :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{RT^2} dT$$

se  $\Delta \tilde{H}_{ev} = \text{cost.}$

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

se consideriamo anche le condizioni allo stato 1 costanti:

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

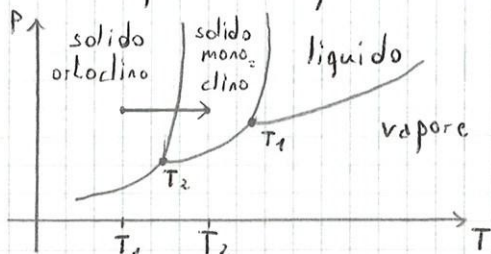
$$\ln P = A - \frac{B}{T+C}$$

→ equazione di Antoine

Fattore che tiene conto del fatto che  $\Delta \tilde{H}$  non è costante

La complessità dei diagrammi di stato è sempre legata alla fase solida

↓ ci può essere più di una fase solida → più punti tripli (Ex. zolfo)

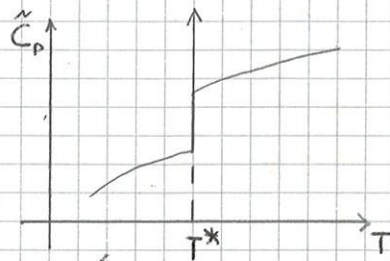


→ con i solidi sovranti si ha la condizione di metastabilità

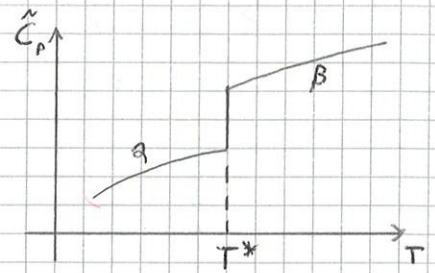
↓ Ex. da  $T_1$  a  $T_2$  possiamo avere ancora lo zolfo ortoclinico



I ordine:



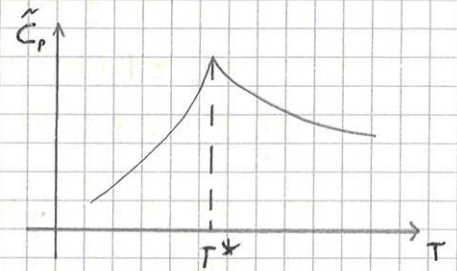
II ordine:



↳  $T^*$  il  $\tilde{C}_p$  non è definito e possiamo farlo tendere a  $+\infty$

Transizioni lambda:

simili a quelle del II ordine ma con un andamento particolare di  $\tilde{C}_p$   
(Ex. ferromagnetismo, paramagnetismo)



Equazioni di stato:

- volumetriche  $\rightarrow \tilde{V} = \tilde{V}(P, T)$
- termiche  $\rightarrow \tilde{H} = \tilde{H}(P, T)$

esistono delle equazioni di stato fondamentali che includono tutte le informazioni in una sola equazione:

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

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

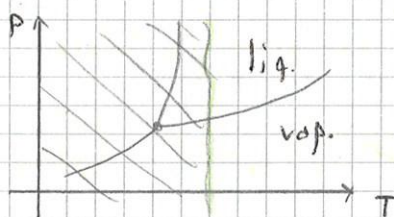
$$\tilde{S} = - \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P \quad \tilde{V} = \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right)_T$$

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

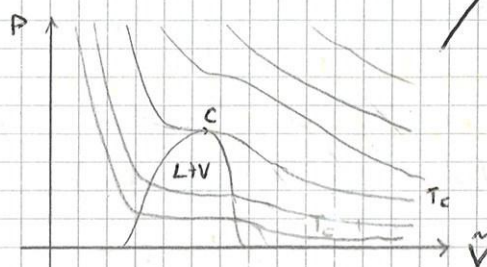
$$\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V} \quad \Rightarrow \tilde{U} = \tilde{G} - T \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right)_T$$

⇒ abbiamo ricavato tutte le altre grandezze partendo da  $\tilde{G}$   
però il più delle volte non conosco l'equazione di stato fondamentale, ma solo quella volumetrica (informazioni sui calori specifici)

consideriamo solo le sostanze allo stato fluido:



⇒ comportamento simile per ogni sostanza



quello che cambia è la posizione di C  
se questo diagramma di stato viene scalato rispetto alle proprietà del punto critico diventa uguale per ogni sistema



$$\omega = -\log_{10} P_{v,r} \Big|_{T_r=0.7}^{-1} \quad P_{v,r}: \text{pressione di vapore ridotta}$$

Forme semplici delle equazioni di stato

- equazione del viriale:

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\tilde{V}} + \frac{C(T)}{\tilde{V}^2} + \dots \rightarrow \text{utilizzata per rappresentare il comportamento dei gas reali (non dei liquidi)}$$

B: secondo coeff. viriale

C: terzo coeff. viriale

specialmente a bassa T e alta P

↓  
decregono progressivamente

di solito si tiene conto solo del termine B

- equazione di Van Der Waals:

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

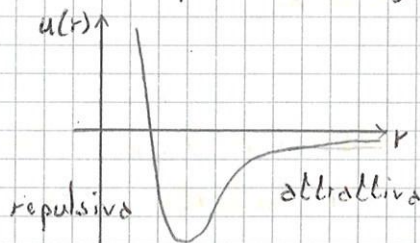
partendo da  $P = \frac{RT}{\tilde{V}}$ :

1- considero la compressione  $\infty$  di un fluido  $\rightarrow$  il volume del fluido non si annulla ma ha un limite

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P} + b \quad \text{per } p \rightarrow \infty \quad b = \text{covolume} \rightarrow \text{volume minimo} \quad P = \frac{RT}{(\tilde{V} - b)}$$

2- le molecole in realtà interagiscono tra di loro

↳ l'equazione dei gas perfetti è valida solo a T molto alte

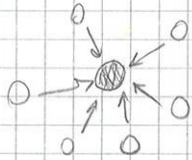


$\rightarrow$  le forze attrattive diminuiscono la forza con cui le molecole sbattono sulle pareti

$\Rightarrow P$  minore

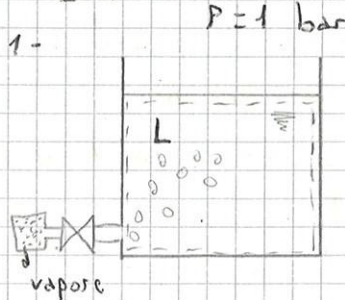
2 effetti: - effetto intermolecolare su una molecola è proporzionale alla concentrazione di molecole

- anche l'effetto intermolecolare complessivo è proporzionale alla concentrazione



$$nC^2 = \left(\frac{n}{\tilde{V}}\right)^2 \rightarrow \left(\frac{1}{\tilde{V}}\right)^2$$

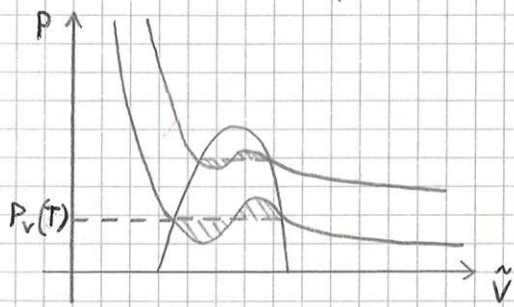
EX.



i) 100 Kg  $H_2O$   $T=20^\circ C$   $P=3 \text{ bar}$   
vengono forniti 2 Kg di vapore a  $300^\circ C$  molto lentamente  $\rightarrow$  non viene perso il vapore  
condensa prima di arrivare in cima  
può essere considerato un sistema chiuso  $T_f$



saturo e liquido saturo? sappiamo che i due punti devono avere la stessa pressione  $\rightarrow$  può essere  $P_1, P_2, \dots$



costruzione di Maxwell

$\downarrow$  si può dimostrare che la  $P$  corretta è quella che determina due aree identiche  
 $\rightarrow$  con più isoterme posso costruire il contorno della zona bifasica

$a, b?$   $\rightarrow$  si determinano dalla conoscenza delle variabili nel punto critico  
 $c$ : punto flesso a tangente orizzontale

$$c: \begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \end{cases} \rightarrow \text{derivata prima e derivata seconda sono } = 0$$

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

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

$$\text{in } c: P_c = \frac{RT_c}{\tilde{v}_c - b} - \frac{a}{\tilde{v}_c^2} \quad \textcircled{I}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{v}_c^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^2} = \frac{2a}{\tilde{v}_c^3} \quad \textcircled{II}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^3} - \frac{6a}{\tilde{v}_c^4} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^3} = \frac{3a}{\tilde{v}_c^4} \quad \textcircled{III}$$

$$\frac{\textcircled{II}}{\textcircled{III}} \Rightarrow \tilde{v}_c - b = \frac{2}{3} \tilde{v}_c \quad b = \frac{1}{3} \tilde{v}_c \quad \tilde{v}_c = 3b \quad \textcircled{1}$$

$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{II} \Rightarrow \frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \rightarrow \textcircled{I} \Rightarrow P_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a - 6a}{54b^2} = \frac{a}{27b^2} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \textcircled{3}$$

se conosco:  $P_c, \tilde{v}_c, T_c$  ho un sistema sovradeterminato

$\downarrow$  poiché l'equazione di Van Der Waals non è esatta, i valori di  $a$  e  $b$  ottenuti sono diversi a seconda dei valori che prendo

$\Rightarrow a$  e  $b$  vengono ricavati da  $P_c$  e  $T_c$  perché  $\tilde{v}_c$  non è facilmente misurabile

$$b: \frac{\textcircled{2}}{\textcircled{3}} \Rightarrow \frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27Rb} \cdot \frac{27b^2}{a} = \frac{8b}{R} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$a: b \rightarrow \textcircled{2} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27R} \frac{8P_c}{RT_c} \Rightarrow a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$$

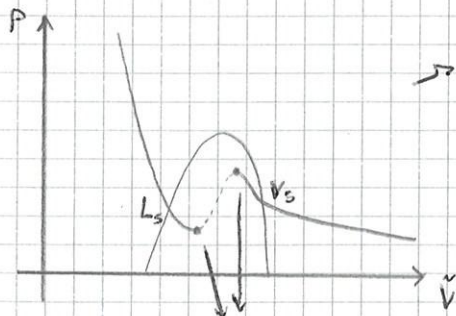
$$\text{sostituendo } \textcircled{1}, \textcircled{2}, \textcircled{3}: z_c = \frac{P_c \tilde{v}_c}{T_c R} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$0.22 < z_c < 0.35$$

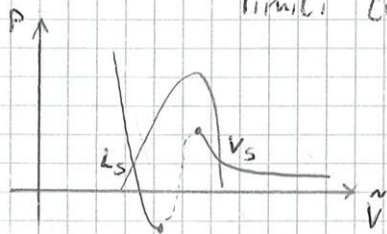
valore troppo alto rispetto all'intervallo di valori che conosciamo

$\downarrow$  equazione di Van Der Waals non è molto precisa





→ possibile se lo stato evolve molto lentamente senza inneschi, vibrazioni, ...  
 linee tratteggiate: stati intrinsecamente instabili → solo teorici non attuabili nella realtà

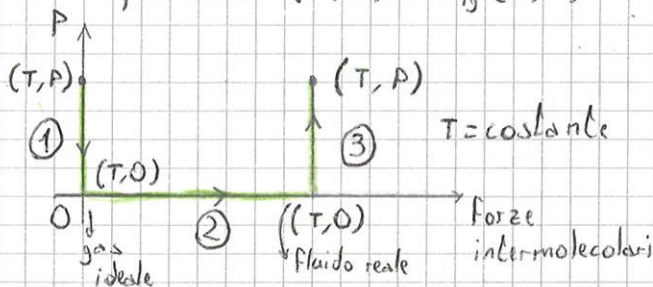


→ a T non troppo alte i liquidi possono avere P negativa (sono in trazione, non in compressione)

Funzioni di scostamento dall'idealità (funzioni residue):

danno la differenza fra le variabili termodinamiche reali e ideali alla stessa T e P di un fluido

-entalpia:  $\tilde{H}(T, P) - \tilde{H}_{ig}(T, P)$  ig: ideal gas



nei gas ideali sono nulle

- 3 salti:
- gas da P a P nulla
  - da gas a fluido a P nulla
  - fluido da P nulla a P

$$\begin{aligned} \tilde{H}(T, P) - \tilde{H}_{ig}(T, P) &= \\ &= \tilde{H}(T, P) - \tilde{H}(T, 0) + \quad \textcircled{3} \\ &+ \tilde{H}(T, 0) - \tilde{H}_{ig}(T, 0) + \quad \textcircled{2} \\ &+ \tilde{H}_{ig}(T, 0) - \tilde{H}_{ig}(T, P) \quad \textcircled{1} \end{aligned}$$

①: = 0 perché l'entalpia di un gas ideale dipende solo da T

②: = 0 perché i fluidi reali a P → 0 agiscono come ideali

no forze intermolecolari

③:  $\tilde{H}(T, P) - \tilde{H}(T, 0)$

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

dall'equazione di stato volumetrica

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

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



EX.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$   $P = 20.67 \text{ bar}$   $T = 366.5 \text{ K}$   $T_c = 385.0 \text{ K}$   
 $P_c = 41.4 \text{ bar}$   $w = 0.204$   $\tilde{V}^?$   
 Fattore acentrico

a) gas perfetti

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \cdot 366.5}{20.67 \cdot 10^5} = 1.473 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = \tilde{V}_{\text{gas ideale}}$$

b) stati corrispondenti a 2 parametri (diagramma)

$$P_r = 0.499 \quad T_r = 0.952 \quad \Rightarrow z = 0.75$$

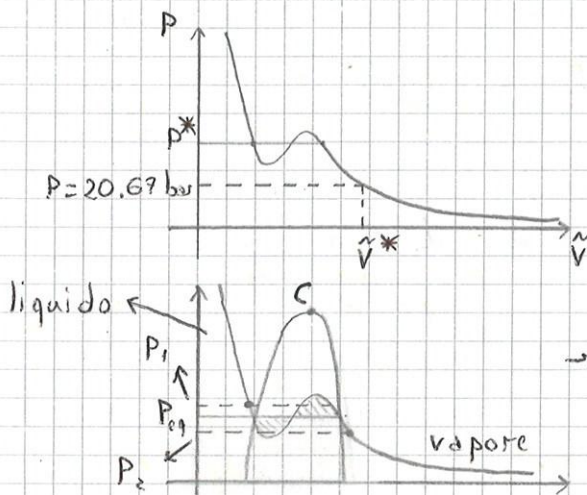
$$\frac{P\tilde{V}}{RT} = 0.75 \quad \Rightarrow \tilde{V} = 0.75 \cdot \tilde{V}_{ig} = 1.105 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

c) equazione di Van Der Waals

$$P = \frac{RT}{\tilde{V}-b} - \frac{a}{\tilde{V}^2} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{8.314 \cdot 385}{8 \cdot 41.4 \cdot 10^5} = 9.664 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{27 \cdot 8.314^2 \cdot 385^2}{64 \cdot 41.4 \cdot 10^5} = 1.044 \text{ Pa} \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

ora bisogna costruire il diagramma



$$\tilde{V}^* = 1.177 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

→ se avessi avuto  $P^*$ , ci saremmo trovati nella zona bifasica  
 ↓ come si fa a sapere se siamo nella condizione di equilibrio o no?

→ costruisco il diagramma

- $P = P_{eq}$  → condizioni di equilibrio
- $P_1 (P > P_{eq})$  → liquido
- $P_2 (P < P_{eq})$  → vapore

d) Soave-Redling-Kwong  $\tilde{V} = 1.132 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

valore sperimentale →  $\tilde{V} = 1.109 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

in questo caso (b) è la più precisa

Proprietà termodinamiche per miscele reattive

se abbiamo più sostanze che reagiscono dobbiamo sapere in base a quali riferimenti sono state calcolate le loro proprietà:

$$H_a(T, P) = H_{a, \text{rif}} + \int_{\text{rif}}^{(T, P)} dH \quad H_b(T, P) = H_{b, \text{rif}} + \int_{\text{rif}}^{(T, P)} dH$$

se non ci sono reazioni possiamo scegliere stati di riferimento indipendenti per ogni sostanza:

$q_P$  → 

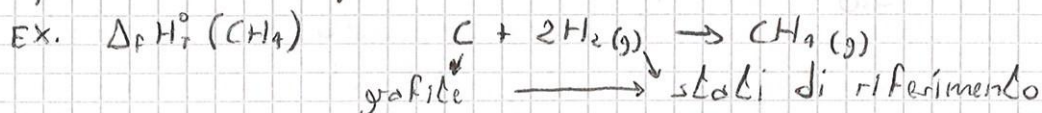
A	B
---	---

 $q_P = \Delta H = C_{p,A} \Delta T_A + C_{p,B} \Delta T_B$   
 $P = \text{cost.}$



il valore di  $\Delta_r H_T^\circ$  dipende sempre da come è scritta la reazione  
 non possiamo calcolare  $\Delta_r H_T^\circ$  in questo modo perché le entalpie  
 assolute non sono misurabili

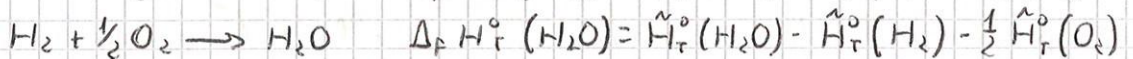
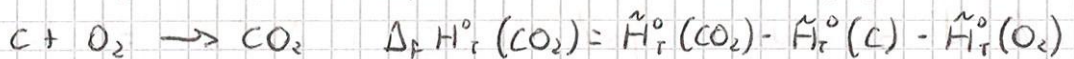
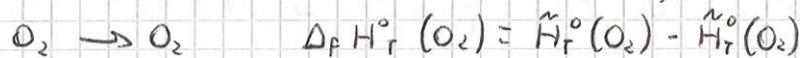
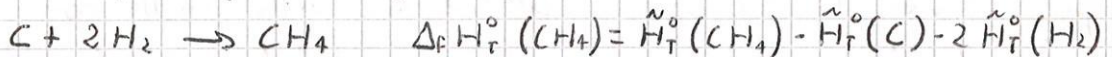
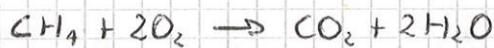
↳ sfruttiamo dei  $\Delta H$  per delle reazioni particolari  
 entalpia standard di formazione: entalpie di reazione standard  
 valutate per la reazione di formazione di 1 mole di  
 sostanza a partire da elementi nel loro <sup>stato</sup> di riferimento (fase  
 più stabile di quell'elemento a  $P^\circ$  e  $T$  d'interesse)



poiché non possiamo trovare le entalpie assolute, dobbiamo  
 trovare delle entalpie di riferimento  $\rightarrow$  sfruttiamo una proprietà  
 delle entalpie di formazione:

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

EX.



$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ &= \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_T^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H_T^\circ(\text{O}_2) = \\ &= [\tilde{H}_T^\circ(\text{CO}_2) - \tilde{H}_T^\circ(\text{C}) - \tilde{H}_T^\circ(\text{O}_2)] + 2[\tilde{H}_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \tilde{H}_T^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\tilde{H}_T^\circ(\text{O}_2)] + \\ &\quad - 2[\tilde{H}_T^\circ(\text{O}_2) - \tilde{H}_T^\circ(\text{O}_2)] - [\tilde{H}_T^\circ(\text{CH}_4) - \tilde{H}_T^\circ(\text{C}) - 2\tilde{H}_T^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= \tilde{H}_T^\circ(\text{CO}_2) + 2\tilde{H}_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \tilde{H}_T^\circ(\text{CH}_4) - 2\tilde{H}_T^\circ(\text{O}_2) = \Delta_r \tilde{H}_T^\circ \end{aligned}$$

valori di riferimento

↳ entalpie di formazione standard a 298 K  
 elementi (nelle fasi di riferimento)  $\rightarrow \tilde{H}_{298}^\circ = 0$  ( $P = 1 \text{ bar}$ )

composti  $\rightarrow \tilde{H}_{298}^\circ = \Delta_f \tilde{H}_T^\circ$

$\Rightarrow$  sostanze pure  $\tilde{H}_{298}^\circ = \Delta_f \tilde{H}_T^\circ \rightarrow$  entalpia convenzionale  
 per gli elementi = 0

se  $T \neq 298 \text{ K}$ :  $\tilde{H}_T^\circ = \tilde{H}_{298}^\circ + \int_{298}^T \tilde{C}_p^\circ dT$

se  $P \neq P^\circ$ :  $H_{298} = H_{298}^\circ + \int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

fluidi reali  $\rightarrow$  utilizziamo le funzioni di scostamento

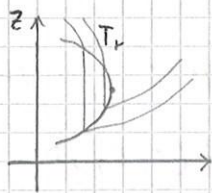


$$\hat{H}_{1,ig} - \hat{H}_1 = 4383 \text{ J/mol}$$

②: sistema bifasico (monovariante): data  $P, T$  è definita

$$P_2 = 0.4 \text{ MPa} \Rightarrow P_{2r} = 0.118$$

nella zona bifasica le isobare coincidono con le isoterme

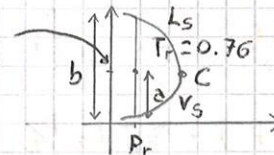


$$T_{r2} = 0.76 \Rightarrow T_2 = 95.9 \text{ K}$$

$$\Rightarrow C_p^*(T_2 - T_1) = -1134 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow \hat{H}_2 - \hat{H}_{2,ig} = -3249 \text{ J/mol} = -776.4 \text{ cal/mol}$$

$$\frac{\hat{H}_2 - \hat{H}_{2,ig}}{T_c} = 6.15 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$



regola della leva

$$x_L = \frac{a}{b} = 0.5$$

2-  $\ln P = 0.24246 - \frac{7.663}{T} + 0.848 \ln T$  tensione di vapore di Hg

$P$  in Torr (mmHg)  $T$  in K  $\Delta \hat{H}_{ev}$  (a 300 K)?

vapore di mercurio è un gas perfetto

Clausius-Clapeyron:  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}_{ev}}{RT^2} = \frac{7.663}{T^2} + \frac{0.848}{T}$

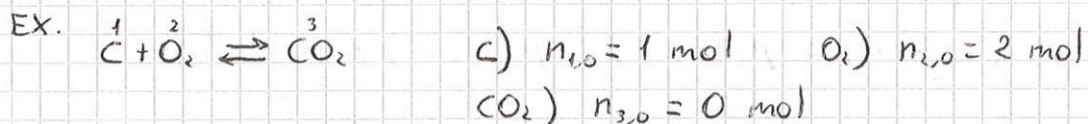
$$\Delta \hat{H}_{ev} = \left( \frac{7.663}{T^2} + \frac{0.848}{T} \right) RT^2 = (7.663 + 0.848T)R = 2180 \text{ J/mol}$$

09/04

equilibri chimici di miscele gassose ideali

$$0 \rightleftharpoons \sum \nu_i A_i \quad n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad i = 1, 2, \dots, C \quad 0 < \xi < \xi_{\max}$$

numero di moli dipende dal grado di avanzamento

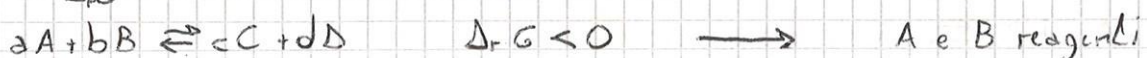


$\xi$  corrisponde a  $n_1 = 0 \rightarrow$  reazione esaurisce quando  $C$  è finito

$$n_1 = \underset{\substack{\uparrow \\ 1 \text{ mol}}}{n_{1,0}} - 1 \cdot \xi \Rightarrow \xi_{\max} = 1 \text{ mol}$$

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

$\sum \nu_i \mu_i = 0$  condizione di equilibrio per una generica reazione chimica



$\Delta_r G = 0$  equilibrio



$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots) \rightarrow$  l'obiettivo è definire  $\mu_i$  in funzione di questi parametri per miscele di gas ideali



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

$$- \left[ b\mu_{T,B}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P_B}{P^{\circ}}\right)^b \right] = 0$$

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

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

$\Delta_r G_i^{\circ}$ : delta G di reazione in condizioni standard

$$\frac{(P_C/P^{\circ})^c (P_D/P^{\circ})^d}{(P_A/P^{\circ})^a (P_B/P^{\circ})^b} = K_p^{\circ} \rightarrow \text{costante di equilibrio adimensionale}$$

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

$\Rightarrow K_p^{\circ} = e^{-\frac{\Delta_r G_i^{\circ}}{RT}}$   $\rightarrow$  calcolando  $\Delta_r G_i^{\circ}$  troviamo la costante d'equilibrio

funzione solo della T

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_p \quad K_p^{\circ} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (P^{\circ})^{a+b-c-d} \quad \Rightarrow K_p^{\circ} = K_p (P^{\circ})^{-\sum_i \nu_i}$$

$$K_p = K_p^{\circ} (P^{\circ})^{\sum_i \nu_i}$$

costante di equilibrio in funzione di C:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad P_i V = n_i RT \quad C_i = \frac{P_i}{RT} \quad P_i = C_i RT$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(RT)^c C_C^c (RT)^d C_D^d}{(RT)^a C_A^a (RT)^b C_B^b} = (RT)^{c+d-a-b} \underbrace{\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}}_{K_c}$$

$$\Rightarrow K_p = (RT)^{\sum_i \nu_i} K_c \quad \rightarrow K_c(T)$$

costante di equilibrio in funzione di x:

$$x_i = \frac{P_i}{P} \quad K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{x_C^c P^c x_D^d P^d}{x_A^a P^a x_B^b P^b} = P^{c+d-a-b} \underbrace{\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}}_{K_x}$$

$$\Rightarrow K_p = P^{\sum_i \nu_i} K_x \quad \rightarrow K_x(T, P)$$

se  $K_p^{\circ}$  molto alta  $\rightarrow$  reazione completamente spostata a destra  
 $\downarrow$   $K_p^{\circ} > 10^5$   $K_p^{\circ} = e^{-\frac{\Delta_r G_i^{\circ}}{RT}}$   $K_p^{\circ} > e^{12}$   
 affinché sia alta,  $\Delta_r G_i^{\circ}$  dev'essere molto negativo  $\rightarrow \Delta_r G_i^{\circ} < -12RT$

se  $K_p^{\circ}$  molto bassa  $\rightarrow$  reazione completamente spostata a sinistra  
 $\downarrow$   $K_p^{\circ} < 10^{-5}$   $\Delta_r G_i^{\circ} > 12RT$

$-12 < \frac{\Delta_r G_i^{\circ}}{RT} < 12$   $\rightarrow$  situazione in cui si ha equilibrio effettivo  
 presenza di tutte le speci

più T cresce, più l'intervallo di equilibrio vero aumenta



se  $T \neq 298 \text{ K}$  si usa l'eq. di Van't Hoff per trovare  $K_p^\circ \Delta_r G^\circ$   
 però ho bisogno di  $\Delta_r H^\circ$   
 calcolo le entalpie di tutte le specie presenti:

$$\tilde{H}_{T,i}^\circ = \tilde{H}_{298,i}^\circ + \int_{298}^T C_p^\circ(T) dT \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{H}_{T,i}^\circ$$

$\Delta_f H_{298,i}^\circ \rightarrow$  tabelle

applico l'equazione:  $\ln \frac{K_p^\circ(T)}{K_p^\circ(298 \text{ K})} = \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$   
 trovato con:  $RT \ln K_p^\circ(298) \Rightarrow \Delta_r G_{298}^\circ$

(B)  $\tilde{H}_{T,i}^\circ = \tilde{H}_{298,i}^\circ + \int_{298}^T C_p^\circ(T) dT$   
 $\Delta_f H_{298,i}^\circ \leftarrow$  tabelle  $\rightarrow$  valori trovati utilizzando il III principio come riferimento

$$\tilde{S}_{T,i}^\circ = \tilde{S}_{298,i}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT$$

$$\tilde{G}_{T,i}^\circ = \tilde{H}_{T,i}^\circ - T \tilde{S}_{T,i}^\circ \quad \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{G}_{T,i}^\circ$$

$$RT \ln K_p^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ \Rightarrow \text{trovo } K_p^\circ$$

2. impongo che tutte le specie possano raggiungere una quantità legata alla stechiometria:  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$

3. valuto le frazioni molari

$$x_i = \frac{n_i}{(n_1 + n_2 + \dots)} \Rightarrow P_i = P \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} = P x_i = P_i(P, \xi)$$

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = f(P, \xi) \Rightarrow \text{trovo } \xi$$

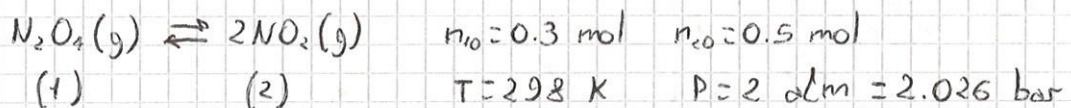


$$Q_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad Q_p: \text{quoziente di reazione}$$

diverso da  $K_p$  se non siamo all'equilibrio

$Q_p \xrightarrow{\text{equilibrio}} K_p$  se  $Q_p > K_p$  reazione verso i reagenti  
 se  $Q_p < K_p$  reazione verso i prodotti

EX.



$$\Delta_f G_{298,2}^\circ = 51.31 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f G_{298,1}^\circ = 97.89 \text{ kJ/mol}$$

è importante utilizzare tutte le cifre riportate nelle tabelle

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \cdot \Delta_f G_{298,2}^\circ - 1 \cdot \Delta_f G_{298,1}^\circ = 2 \cdot 51.31 - 97.89 = 4.73 \text{ kJ/mol}$$

$$K_p^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT}\right) = 0.148$$

$$n_1 = n_{10} - 1 \cdot \xi = 0.3 - \xi$$

$$n_2 = n_{20} + 2 \cdot \xi = 0.5 + 2\xi$$

$$n_T = n_1 + n_2 = 0.8 + \xi$$

$$x_1 = \frac{0.3 - \xi}{0.8 + \xi}$$

$$x_2 = \frac{0.5 + 2\xi}{0.8 + \xi}$$

$$P_1 = P x_1$$

$$P_2 = P x_2$$



$$(5 - 4\xi - \xi^2) K_p^0 = \frac{P}{P^0} 4\xi^2 \quad \xi^2 K_p^0 + \frac{P}{P^0} 4\xi^2 + 4\xi K_p^0 - 5K_p^0 = 0$$

$$\xi = \frac{-2K_p^0 \pm \sqrt{4K_p^0^2 + 5K_p^0 (K_p^0 + 4\frac{P}{P^0})}}{K_p^0 + 4\frac{P}{P^0}} = \begin{cases} 0.357 \\ -0.5 \end{cases} \quad \xi = 0.357$$

⇒ la presenza dell'inerte ha favorito l'avanzamento

P, T costanti

1 mol (1)  
no inerte

1 mol (1)  
4 mol (3)  
con inerte

→ la pressione parziale è diminuita

⇒ aggiungendo l'inerte ho fatto diminuire la pressione parziale di tutte le specie coinvolte nella costante di equilibrio  
è come se avessimo abbassato la pressione

$$\sum \nu_i > 0 \quad P \downarrow \Rightarrow \xi \uparrow$$

T, V costanti

no inerte  
 $n_{10} \quad n_{20}$

inerte  
 $n_{10} \quad n_{20} \quad n_{30}$

a V costante aggiungere un inerte non cambia

$$P; V = n; RT$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_r^0}{RT^2}$$

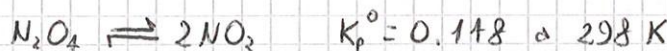
$$\Delta_r H_r^0 < 0$$

$$T \uparrow \Rightarrow K_p^0 \downarrow \quad \xi \downarrow$$

$$\Delta_r H_r^0 > 0$$

$$T \uparrow \Rightarrow K_p^0 \uparrow \quad \xi \uparrow$$

EX.



$$\begin{cases} n_{10} = 1 \text{ mol} \\ n_{20} = 2 \text{ mol} \end{cases}$$

$$T = 398 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$\xi$  ?

	$N_2O_4$	$NO_2$	
$\Delta_f H_{298}^0$	9.2	33.2	KJ/mol
$\tilde{C}_p^0$	33	23	J/mol.K

↙ fra 25° e 125°

$$\Delta_r H^0(T) = \sum \nu_i \tilde{H}_i^0(T) = 2 \cdot \tilde{H}_{NO_2}^0 - \tilde{H}_{N_2O_4}^0 = 2\tilde{H}_{NO_2}^0(298) + 2 \int_{298}^T C_{p,NO_2}^0 dT + \tilde{H}_{N_2O_4}^0(298) - \int_{298}^T C_{p,N_2O_4}^0 dT = \Delta_r \tilde{H}_{298}^0 + \Delta_r \tilde{C}_p^0 \Delta T$$

$$\Delta_r \tilde{H}_{298}^0 = 2 \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{N_2O_4}^0 = 57200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r \tilde{C}_p^0 = 2 C_{p,NO_2}^0 - C_{p,N_2O_4}^0 = 13 \text{ J/mol}$$

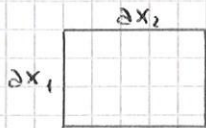
$$\Delta_r \tilde{H}_{398}^0 = \Delta_r \tilde{H}_{298}^0 + \Delta_r \tilde{C}_p^0 (398 - 298) = 58500 \text{ J/mol}$$

per poter considerare  $\Delta_r \tilde{H}$  costante dobbiamo minimizzare l'errore che ne deriva ⇒ prendiamo il valor medio fra  $\Delta_r \tilde{H}_{298}^0$  e  $\Delta_r \tilde{H}_{398}^0$

$$\Delta_r \tilde{H}^0 \approx 57850 \text{ J/mol}$$

$$\ln \left( \frac{K_p^0(398)}{K_p^0(298)} \right) = - \frac{\Delta_r H_r^0}{R} \left( \frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow K_p^0 = 52.5 \Rightarrow \xi = 0.954$$





$$S = f(ax_1, ax_2) = ax_1 ax_2 = a^2 x_1 x_2$$

$$f(ax_1, ax_2) = a^2 x_1 x_2 = a^2 f(x_1, x_2)$$

⇒ superficie è una funzione omogenea di ordine 2

perimetro è // // // // 1

volume è // // // // 3

per le variabili termodinamiche:

T, P costanti (altrimenti le variabili dipendono anche da T e P)

sistema I:  $n_1, n_2, \dots, n_c$       $U_I = f(n_1, n_2, \dots, n_c)$

sistema II:  $an_1, an_2, \dots, an_c$       $U_{II} = f(an_1, an_2, \dots, an_c)$

$U_{II} = a U_I$  → perché è lo stesso sistema a volte più grande

$$f(an_1, an_2, \dots, an_c) = a \cdot f(n_1, n_2, \dots, n_c)$$

funzione omogenea di ordine 1 → qualsiasi variabile estensiva

funzione estensiva = funzione omogenea di ordine 1

$$\tilde{U}_I = g(n_1, n_2, \dots, n_c) \quad \tilde{U}_{II} = g(an_1, an_2, \dots, an_c)$$

$$\tilde{U}_I = \tilde{U}_{II} \quad \text{perché variabile intensiva}$$

$$\underbrace{g(an_1, an_2, \dots, an_c)}_{\tilde{U}_{II}} = a^0 \cdot \underbrace{g(n_1, n_2, \dots, n_c)}_{\tilde{U}_I}$$

⇒ funzioni intensive = funzioni omogenee di ordine 0

Teorema di Eulero (q=1)

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

DIM.

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

$$\textcircled{1} \frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial (ax_1)} \cdot \frac{\partial (ax_1)}{\partial a} + \frac{\partial f(ax_1, \dots, ax_k)}{\partial (ax_2)} \cdot \frac{\partial (ax_2)}{\partial a} +$$

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

$$\textcircled{2} \frac{\partial}{\partial a} (a \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k)) = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

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

valida per qualunque a ⇒ scelgo a=1

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

QDE

valido solo per le funzioni omogenee di primo ordine



$$V_1^* \rightarrow \text{sostanze pure} = \frac{M_1}{\rho_1} \rightarrow \text{acqua} \quad V_2^* = \frac{M_2}{\rho_2} \rightarrow \text{alcol}$$

$$V^* = n_1 \tilde{V}_1^* + n_2 \tilde{V}_2^*$$

sistema segregato:  $y^* = \sum_{i=1}^c n_i \tilde{y}_i^*$

$$y - y^* = \Delta_{mix} y = \sum_i n_i (\tilde{y}_i - \tilde{y}_i^*) \quad \text{divido tutto per } n_{TOT}$$

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

28/04

soluzione di c componenti:

$$\left. \begin{aligned} U &= U(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \\ V &= V(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow \text{valido per qualsiasi grandezza} \\ \text{estensiva} \end{array}$$

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

dati P, T:  $y^* = n_1 \tilde{y}_1^*(T, P) + n_2 \tilde{y}_2^*(T, P) + \dots$

la prima ipotesi è che y sia la somma delle proprietà dei componenti puri  $\rightarrow$  sappiamo che è sbagliata

applicando il teorema di Eulero:

$$y = n_1 \tilde{y}_1(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) + n_2 \tilde{y}_2(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) + \dots$$

grandezze parziali molarie  $\rightarrow \tilde{y}_i = \left( \frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \rightarrow$  funzione intensiva

non dipende dalla quantità assoluta presente, ma solo dalla composizione

$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{y}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \\ \tilde{y}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) \end{array} \right.$

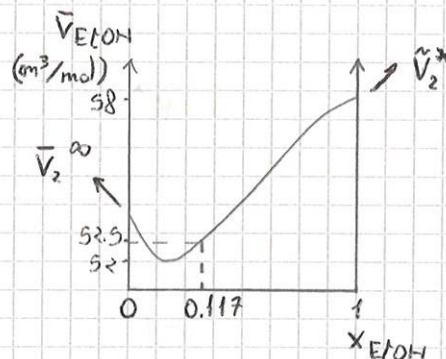
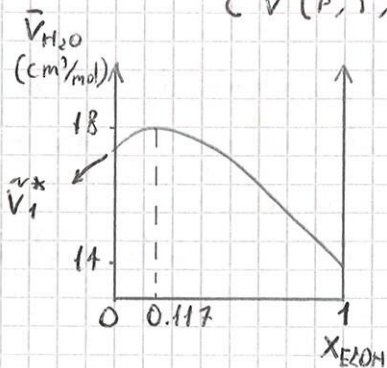
$$\Delta y_{mix} = y - y^* = \sum_i n_i \tilde{y}_i - \sum_i n_i \tilde{y}_i^* = \sum_i n_i (\tilde{y}_i - \tilde{y}_i^*)$$

EX.

acqua (1)  $n_1 = 3.87 \text{ mol}$   $P = 1 \text{ bar}$

etanolo (2)  $n_2 = 0.514 \text{ mol}$   $T = 20^\circ \text{C}$

$$\tilde{V} = \begin{cases} \tilde{V}(P, T, n_1, n_2) \\ \tilde{V}(P, T, x_2) \end{cases} \quad V, \tilde{V}, \Delta V_{mix} ?$$



$$V = n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2$$

$$x_2 = x_{ETHOH} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.514}{0.514 + 3.87} = 0.117$$

$$\tilde{V}_1 \Big|_{x_2=0.117} = 18.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\tilde{V}_2 \Big|_{x_2=0.117} = 52.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Rightarrow V = 96.6 \text{ cm}^3$$



$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$  → si prende in considerazione la grandezza estensiva in funzione di  $T, P$ , numero di moli  
 il diagramma di tutte le grandezze estensive è simile a quello del volume  $V$  → si possono ottenere  $\bar{y}_i^\infty$  e  $\bar{y}_i^*$

Tutte le relazioni applicate a grandezze estensive sono valide anche per le grandezze parziali:

1-  $G = H - TS \rightarrow S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$   
 $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \rightarrow H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$  → non è funzione di  $n_i$   
 $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \Rightarrow \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$

2-  $-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_k} \rightarrow G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$   
 $S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$  → TH di Schwarz  
 $-\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial n_i} \Rightarrow -\bar{S}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n_k}$

3-  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_k} \rightarrow \bar{V}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,n_k}$

3 relazioni importanti per le grandezze parziali.

$\mu_i = \bar{G}_i$  → da  $\mu$  possiamo ricavare tutte le altre grandezze parziali:

$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_k} \quad \bar{S}_i = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_k}$

$\bar{H}_i = \mu_i + T \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_k} = \mu_i + T\bar{S}_i$

$H = U + PV \rightarrow \bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i \quad \bar{U}_i = \bar{H}_i - P\bar{V}_i$

miscela di gas ideali:

$V = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{P} \quad \bar{V}_i = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{RT}{P} = \bar{V}_i^*$

⇒ per i gas ideali volume parziale e volume molare coincidono  
 potenziale chimico della miscela:

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

dobbiamo verificare che soddisfi  $\bar{V}_i = \frac{RT}{P}$

$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P \cdot \frac{n_i}{n_1+n_2+\dots}}{P^\circ} \rightarrow$  esprimo  $\mu_i$  in funzione di  $P$

$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_k} = \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P} + RT \frac{\partial}{\partial P} \ln \frac{P \cdot \frac{n_i}{n_1+n_2+\dots}}{P^\circ} =$   
 $\stackrel{=0}{=} \rightarrow$  dipende solo da  $T$

$= RT \frac{\partial}{\partial P} \left( \ln P + \ln \frac{1}{P^\circ} \cdot \frac{n_i}{n_1+n_2+\dots} \right) = RT \left( \frac{1}{P} + 0 \right) = \frac{RT}{P} \Rightarrow \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$

⇒ l'uguaglianza è verificata



estensiva  $\rightarrow$  però per  $\mu_i$  quest'equazione è più importante

$$V: \sum_i n_i d\bar{V}_i = 0$$

EX.

miscela di A e B  $\bar{V}_A(x_A)$  è noto

$\left. \begin{matrix} \bar{V}_A(x_A) \\ \sum_i n_i d\bar{V}_i \end{matrix} \right\} \Rightarrow \bar{V}_B(x_A) \rightarrow$  per una miscela binaria, data la proprietà parziale di un componente, possiamo ricavare quella dell'altro componente

$$n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0 \quad \frac{n_A d\bar{V}_A}{n_A} = -\frac{n_B d\bar{V}_B}{n_B} \quad x_A d\bar{V}_A + (1-x_A) d\bar{V}_B = 0$$

$$d\bar{V}_B = -\frac{x_A}{1-x_A} d\bar{V}_A = \frac{x_A}{x_A-1} \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A$$

$$\int_{x_A=0}^{x_A=x_A^*} d\bar{V}_B = -\int_{x_A=0}^{x_A=x_A^*} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A \quad \bar{V}_B|_{x_A^*} - \bar{V}_B|_{x_A=0} = \int_0^{x_A^*} \frac{x_A}{x_A-1} \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A$$

$\bar{V}_B^*$   
conosco  $\bar{V}_A(x_A)$

$\Rightarrow$  trovo  $\bar{V}_B|_{x_A^*}$

30/04

soluzioni ideali:

- miscele di gas ideali (ig)

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

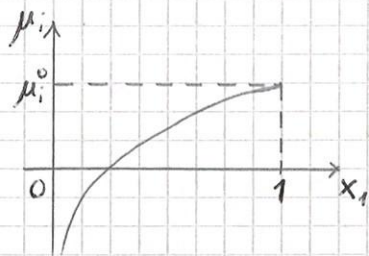
no interazioni molecolari

questa espressione di  $\mu_i$  non va bene per descrivere le soluzioni ideali perché è troppo lontana da quelle reali

- miscele ideali (i)

$\downarrow$  soluzione per cui per ogni componente:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$



T, P costante

$$\mu_i^0(T, P) = \tilde{G}_i^*(T, P)$$

$$\Delta_{mix} G = \sum_i n_i (\bar{y}_i - \tilde{y}_i^*)$$

$$- \Delta_{mix} G = \sum_i n_i (\tilde{G}_i - \tilde{G}_i^*)$$

$$\tilde{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i = \tilde{G}_i^* + RT \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} G = \sum_i n_i (\tilde{G}_i^* + RT \ln x_i - \tilde{G}_i^*) = \sum_i n_i RT \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} G = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\ln x_i < 0 \Rightarrow \Delta_{mix} G < 0 \text{ sempre}$$

$\Delta_{mix} G = G - G^* < 0 \Rightarrow G^* > G \rightarrow$  la soluzione è più stabile del sistema segregato



sistema a 2 componenti (miscela ideale):

$$\Delta_{\text{mix}} \tilde{G} = \frac{\Delta_{\text{mix}} G}{n_1+n_2} = RT \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2} \ln x_2 \right) = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

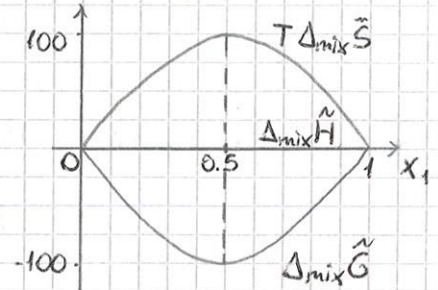
$$\Delta_{\text{mix}} \tilde{G} = RT (x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln (1-x_1))$$

$$\Delta_{\text{mix}} \tilde{S} = -R (x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln (1-x_1))$$

$$\Delta_{\text{mix}} \tilde{H} = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} \tilde{G} = \Delta_{\text{mix}} \tilde{H} - T \Delta_{\text{mix}} \tilde{S}$$

⇒ la variazione di G in una miscela ideale è solamente legata all'aumento di entropia, non a effetti energetici



Legge di Raoult

$x_1^v, x_2^v, \dots, x_c^v$	V
$x_1^l, x_2^l, \dots, x_c^l$	L

fisso T, P almeno 2 componenti → C > 1  
perché se C=1, P dev'essere per forza la tensione di vapore affinché ci sia equilibrio tra le fasi

V: miscela di gas ideali

L: miscela ideale

$$\mu_i^v = \mu_i^{0,v}(T) + RT \ln P_i/p_0$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{0,l}(T, P) + RT \ln x_i^l$$

condizione di equilibrio della miscela:  $\mu_i^v = \mu_i^l$

$$\Rightarrow \mu_i^{0,v}(T) + RT \ln P_i/p_0 = \mu_i^{0,l}(T, P) + RT \ln x_i^l \quad (1)$$

considero un sistema monocomponente a T fissata

V	$P_{vi}$	i
L	$\uparrow \downarrow$	i

T ⇒  $P_{vi}$  → tensione di vapore = P

↓ data T, conosco  $P_{vi}$

$$\mu_i^v = \mu_i^{0,v}(T) + RT \ln P_{vi}/p_0$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{0,l}(T, P_{vi})$$

condizione di equilibrio monocomponente:

$$\mu_i^{0,v}(T) + RT \ln P_{vi}/p_0 = \mu_i^{0,l}(T, P_{vi}) \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow RT \left( \ln \frac{P_i}{p_0} - \ln \frac{P_{vi}}{p_0} \right) = \mu_i^{0,l}(T, P) + RT \ln x_i^l - \mu_i^{0,l}(T, P_{vi})$$

$$\ln \frac{P_i}{P_{vi}} = \ln x_i^l + \frac{1}{RT} (\mu_i^{0,l}(T, P) - \mu_i^{0,l}(T, P_{vi}))$$

$$\frac{P_i}{P_{vi}} = x_i^l \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} (\mu_i^{0,l}(T, P) - \mu_i^{0,l}(T, P_{vi})) \right\}$$

$$\Delta \mu^{0,l} = \tilde{G}_i^*(T, P) - \tilde{G}_i^*(T, P_{vi}) = \int_{P_{vi}}^P \left( \frac{\partial \tilde{G}_i^*}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_{vi}}^P \tilde{V}_i^{*,l} dP$$

$$\Rightarrow P_i = P_{vi} x_i^l \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P \tilde{V}_i^{*,l} dP \right\}$$

fattore di Poynting

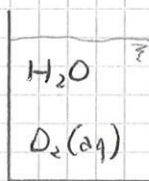
a pressioni basse (< 10/20 bar) è pressoché = 1



solvente A:  $\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln x_A$  → stessa della soluzione ideale  
 ↓ stato standard → { componente A puro  
 { T, P sistema

soluti  $i=1,2,\dots$   $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$  { T, P sistema  
 ↓ stato standard { soluto i puro  
 ↓ stato fittizio { stato d'aggregazione del sistema  
 non sempre raggiungibile in natura { proprietà estroolate dalla condizione di diluizione infinita

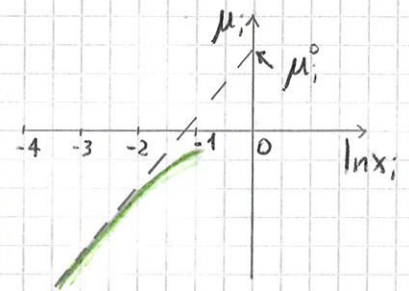
EX. ossigeno gassoso disciolto in acqua



$P = 1 \text{ bar}$   
 $T = 20^\circ \text{ C}$

quando  $x_i$  è molto bassa il diagramma è lineare

$\mu_i^\circ + RT \ln x_i \rightarrow \mu_i^\circ$  viene estroolato prolungando la retta



equilibrio di fase per una miscela id:

$P_1, P_2, \dots$	$P_A$	G
$x_1, x_2, \dots$	$x_A$	L
soluti		solvente

P, T fissate

G: miscela di gas ideali

L: miscela idealmente diluita

$\mu_i^G = \mu_i^{G, \circ} + RT \ln P_i/P^\circ$  gas

$\mu_i^L = \mu_i^{L, \circ} + RT \ln x_i^L$  liquido

condizione di equilibrio:  $\mu_i^L = \mu_i^G$

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

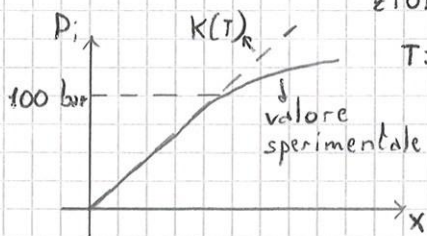
$\ln \frac{P_i}{P^\circ x_i^L} = \frac{\mu_i^{L, \circ}(T, P) - \mu_i^{L, \circ}(T)}{RT}$        $\frac{P_i}{x_i^L} = P^\circ \exp \left\{ \frac{\mu_i^{L, \circ}(T, P) - \mu_i^{L, \circ}(T)}{RT} \right\}$

costante di Henry ←  $K(T, P)$

non ha senso considerare l'equilibrio del componente puro (equilibrio monocomponente) perché, alle condizioni del sistema (T, P), il componente alla fase liquida potrebbe non esistere neanche

EX. O<sub>2</sub> liquido a 20°C, 1 bar

$\left(\frac{\partial \mu_i^{L, \circ}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i^L \rightarrow$  l'effetto di P su  $\mu_i^{L, \circ}$  è molto piccolo perché le variazioni di volume sono minime per i liquidi  $\Rightarrow K(T, P)$



T=cost. → per i gas leggeri il discostamento fra le due curve avviene a circa 100 bar  
 $\Rightarrow$  se operiamo a P basse possiamo trascurare la dipendenza di K da P  $\rightarrow K(T)$

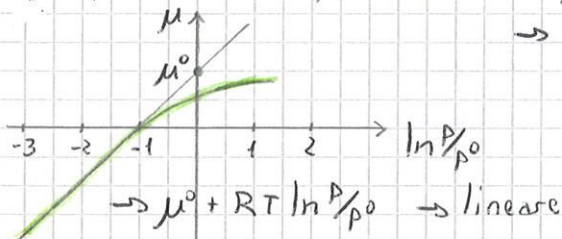


$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP \quad (2)$$

$$(1) - (2) \rightarrow \ln \left( \frac{f_2}{P_2} \cdot \frac{P_1}{f_1} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \left( \bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

per  $P \rightarrow 0, f \rightarrow P \leftarrow$   
 $\lim_{P_1 \rightarrow 0} \frac{P_1}{f_1} = 1 \Rightarrow \ln \frac{f_2}{P_2} = \frac{1}{RT} \int_0^{P_2} \left( \bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP \Rightarrow f_2(P, T)$

$\mu^\circ$  per un gas puro con comportamento reale



$\rightarrow \mu^\circ$  è ottenuto estrapolandolo dalla retta che descrive il comportamento ideale

perché lo stato standard prevede il comportamento ideale del gas

- miscela di gas:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{P_0}$  reale

$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$  ideale

stato standard  $\rightarrow$  componente puro con comportamento ideale a  $P^\circ$  e  $T$  della miscela

$f_i$ : fugacità del gas in miscela

attraverso lo stesso ragionamento dei gas puri si ottiene:

$$\ln \frac{f_i}{P_i} = \frac{1}{RT} \int_0^{P_i} \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \phi_i = \frac{f_i}{P_i} \rightarrow \text{coefficiente di fugacità per un gas in miscela}$$

$\downarrow$   $P$  parziale       $\downarrow$   $P$  totale

$$V = V(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad \bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

le equazioni volumetriche delle miscele sono lunghissime

$\Rightarrow$  per fare calcoli a mano si utilizza un'approssimazione di quell'equazione

regola di Lewis-Randall:  $\phi_i(P, T, n_1, n_2, \dots) \approx \phi(P, T)$

coefficiente di fugacità in miscela è circa uguale a quello del componente puro  
 si ottengono errori del 30%

in generale  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$   
 stato standard      attività

EX. gas reale in miscela  $\rightarrow a_i = \frac{f_i}{P_0}$

- soluzioni liquide (o solide)

- soluzioni semplici  $\rightarrow$  soluzioni di sostanze che alla  $T$  di miscela si

trovano nello stesso stato di aggregazione della miscela

utilizziamo la convenzione simmetrica

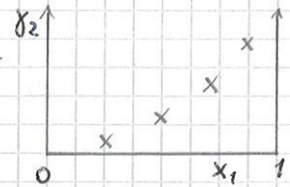
sol. ideale  $\rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$

sol. reale  $\rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \rightarrow (T, P, x_1, x_2, \dots)$   
 $\downarrow$   
 $(T, P, x_1, x_2, \dots)$



questi sono modelli correlativi (tra i dati sperimentali e i valori che cerchiamo)

una volta trovati i punti sperimentali, interpolandoli posso trovare A tale che i punti soddisfino  $RT \ln y_2 = Ax_1^2$



modelli predittivi:

- soluzioni regolari → da Hildebrand (anni 30)

fornisce l'espressione dei 2 parametri  $\alpha, \beta$  dell'eq. di Van Laar

$$\alpha = \frac{\tilde{V}_1^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \beta = \frac{\tilde{V}_2^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\delta_1, \delta_2: \text{parametri di solubilità} \rightarrow \delta_i = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} \tilde{U}}{\tilde{V}_i^*} \right)^{1/2}$$

ipotesi:  $-\Delta_{\text{mix}} V = 0$

$-\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln x_i$

$-\Delta_{\text{mix}} U \neq 0$

non ideale

} → come le miscele ideali

↓ miscelazione di 2 gas ideali (fatta a

inizio corso) dà esattamente la stessa espressione

- non ci sono addensamenti particolari

la distribuzione spaziale delle molecole è completamente casuale (sia nei gas che nelle miscele)

se  $\delta_1 = \delta_2 \Rightarrow \alpha, \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \rightarrow$  soluzione ideale

↳ forniscono un parametro sull'idealità della soluzione

- UNIFAC → permette di calcolare i contributi dei parametri derivanti dalla struttura della molecola.

dal modello UNIQUAC

05/05

Equilibrio liquido-vapore (miscele reali):

V	$y_1, y_2, y_3, \dots$
L	$x_1, x_2, x_3, \dots$

T, P impostati

impongo P  $\Rightarrow$  ci sarà uno scambio di materia fra fase  
- liquida e fase gassosa

condizione di equilibrio:  $\mu_i^L = \mu_i^V \quad i=1,2,3,\dots$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0,V} + RT \ln f_i^V / p^0$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L}(T, P) + RT \ln a_i$$

$$\Rightarrow \mu_i^{0,L}(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{0,V} + RT \ln f_i^V / p^0 \quad (1)$$

V (i)	$P_{v,i}(T)$
L (i)	

→ monocomponente → solo componente i

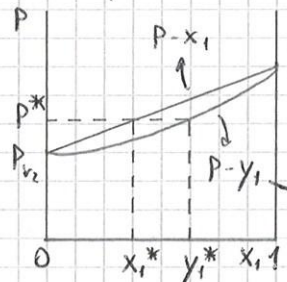
T imposta  $\Rightarrow P = P_{v,i}(T)$

cond. di equilibrio monocomponente:  $\mu_i^V = \mu_i^L$

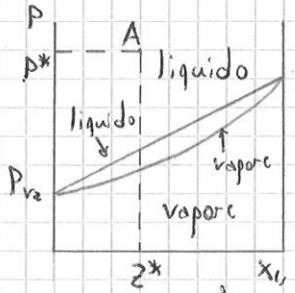
$$\mu_i^V = \mu_i^{0,V} + RT \ln \frac{f_i^*(P_{v,i}(T))}{p^0} \rightarrow \mu_i^{0,V} \text{ è lo stesso della miscela}$$



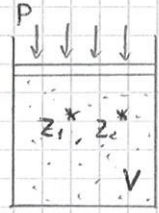
T, P impostate



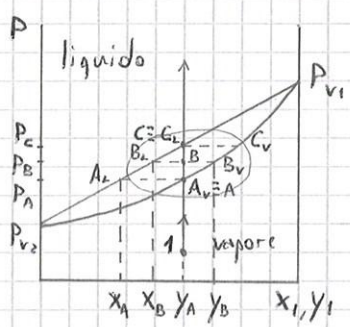
→ Trovo  $x_1$   $y_1^* = \frac{P_{v1} x_1^*}{P^*}$   
 $P_{v1} > P^* \Rightarrow \frac{P_{v1}}{P^*} > 1 \Rightarrow y_1^* > x_1^*$   
 curva che descrive la relazione fra pressione e composizione del vapore



T=costante  
 → se guardo il grafico come diagramma di fase, le 2 linee rappresentano un equilibrio bifasico nel punto A la pressione è troppo alta per avere coesistenza di liquido e vapore ⇒ zona del liquido  
 diagramma binario a T costante  
 descrive bene le composizioni di equilibrio

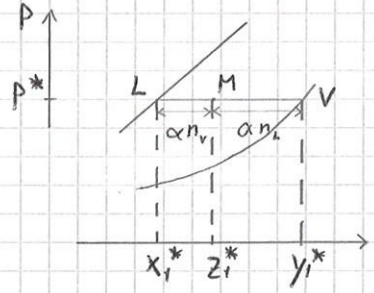


T=cost.



T=costante  
 ↑ aumento P  
 A: primo punto compatibile con l'equilibrio liquido-vapore inizia a formarsi una fase liquido

però la composizione è diversa da quella iniziale →  $x_A$   
 continuando a comprimere entriamo nella zona bifasica → B  
 il punto C è l'ultimo punto di miscela bifasica  
 zoom della zona cerchiata:



M: punto fittizio che rappresenta la composizione perché in realtà ci sono 2 fasi

$$n_L x_1^* + n_V y_1^* = n_M z_1^*$$

$$n_L + n_V = n_M$$

$$n_V (y_1^* - z_1^*) = n_L (z_1^* - x_1^*)$$

$$\frac{y_1^* - z_1^*}{z_1^* - x_1^*} = \frac{n_L}{n_V}$$

$$n_L \propto y_1^* - z_1^*$$

$$n_V \propto z_1^* - x_1^*$$

$$\Rightarrow \frac{n_L}{n_L + n_V} = \frac{MV}{LM + MV} = \frac{MV}{LV}$$

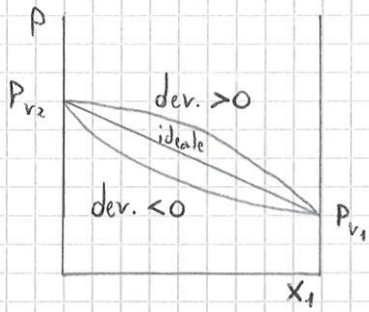
$$\frac{n_V}{n_L + n_V} = \frac{LM}{LM + MV} = \frac{LM}{LV}$$

↓ frazione molare in fase liquido

regola della leva

dal punto di vista pratico sono più importanti i diagrammi a P costante (invece che a T costante):





$T = \text{costante}$

più  $P_v$  è alta, meno stabile è il liquido

$\Rightarrow$  per deviazioni positive le miscele sono meno stabili

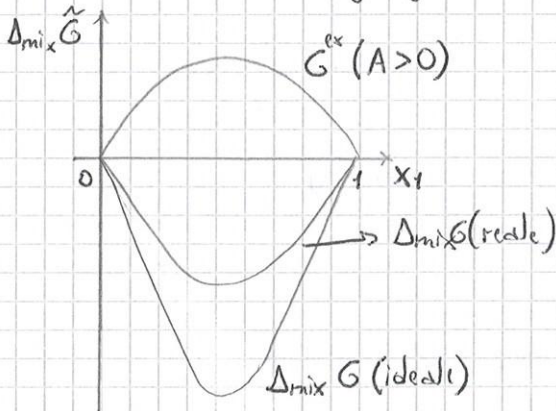
per deviazioni negative le miscele sono più stabili

$$G^{ex} = G_{\text{mix reale}} - G_{\text{mix ideale}} = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{(i)}$$

$$\tilde{G}^{ex} = A x_1 x_2$$

$$A > 0 \Rightarrow \gamma_1, \gamma_2 > 1$$

$$A < 0 \Rightarrow \gamma_1, \gamma_2 < 1$$



$$\Delta_{\text{mix}} G (\text{reale}) = \Delta_{\text{mix}} G (\text{ideale}) + G^{ex}$$

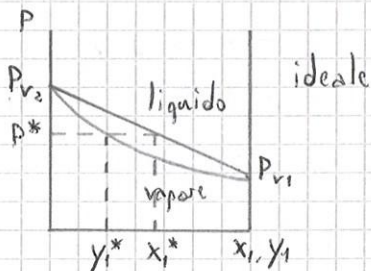
ottenuto da questa equazione

$$|\Delta_{\text{mix}} G (\text{reale})| < |\Delta_{\text{mix}} G (\text{ideale})|$$

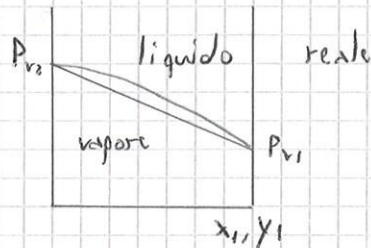
però più  $G$  è negativa, più la miscela è stabile

$\Rightarrow$  miscela ideale è più stabile

infatti la deviazione positiva di una tensione di vapore maggiore

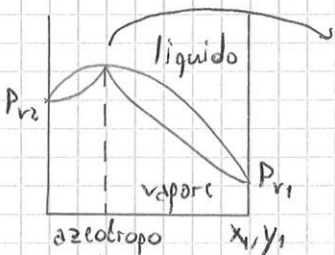


ideale



reale

se la deviazione è molto forte, dà origine a un massimo:



in questo punto le due curve devono coincidere, altrimenti non si avrebbe equilibrio

$\downarrow$  se non coincidessero, non avrei un punto sulla curva di vapore dove leggere la frazione di vapore

$\downarrow$  corrispondente a una  $P$  massima

punto azeotropo  $\rightarrow$  unico punto della miscela in cui il liquido e

il vapore in equilibrio hanno la stessa composizione

non desiderato perché solitamente l'equilibrio liquido-vapore

è sfruttato per arricchire o impoverire una miscela di un certo composto

$\downarrow$  una volta raggiunto l'azeotropo la composizione non cambia più



l'effetto di P è molto piccolo a P non troppo alte → perché liquidi a  $T^*, x_1^*$  il sistema dà origine a 2 fasi → una ricca di butanolo → O (organica) una ricca di acqua → A (acquosa)

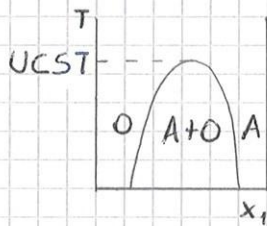
con composizione  $x_1^{**}$  ho una fase unica

fuori dalla lacuna ho solamente una fase

⇒ il sistema analizzato è parzialmente miscibile sostanze praticamente immiscibili



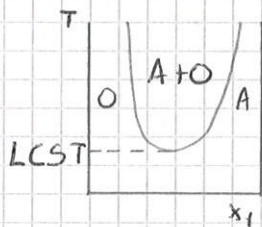
zona di immiscibilità decresce al crescere della T



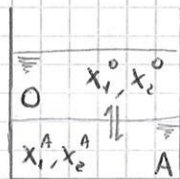
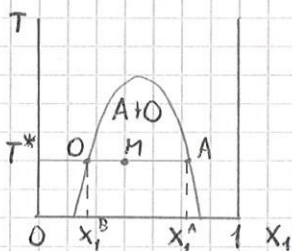
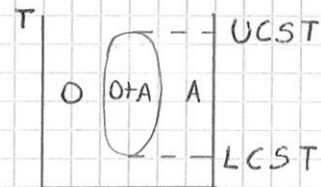
UCST (Upper Critical Solution Temperature)

temperatura critica di soluzione superiore

↙ T alla quale i liquidi diventano completamente miscibili in alcuni casi può essere superiore alla T di evaporazione oppure la forma della lacuna non è tale da fornirla



LCST (Lower Critical Solution Temperature)



$$x_2^o = 1 - x_1^o$$

$$x_2^A = 1 - x_1^A$$

cond. di equilibrio:  $\mu_i^{or} = \mu_i^{aq}$   $i=1,2$

$$x_i^{o,or} + RT \ln a_i^{or} = x_i^{o,aq} + RT \ln a_i^{aq}$$

stato standard → componente puro

$$\mu_i^{o,or} = \mu_i^{o,aq} = \mu_i \quad \leftarrow \text{non dipende dalla fase in cui si trova}$$

$$\Rightarrow a_i^{or} = a_i^{aq}$$

$$y_i^{or} x_i^{or} = y_i^{aq} x_i^{aq}$$

$y_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$  → note

$$y_1(T, x_1^{or}, x_2^{or}) \cdot x_1^{or} = y_1(T, x_1^{aq}, x_2^{aq}) \cdot x_1^{aq}$$

$$y_2(T, x_1^{or}, x_2^{or}) \cdot x_2^{or} = y_2(T, x_1^{aq}, x_2^{aq}) \cdot x_2^{aq}$$

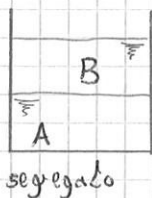
$$x_1^{aq} + x_2^{aq} = 1$$

$$x_1^{or} + x_2^{or} = 1$$

$$\Rightarrow \begin{matrix} x_1^{aq} & x_2^{aq} \\ x_1^{or} & x_2^{or} \end{matrix}$$

però queste equazioni non ci spiegano perché c'è immiscibilità fra le 2 sostanze: → acqua + alcol etilico → soluzione

↘ acqua + alcol butilico → immiscibili



$n_B, x_{B1}, (x_{B2})$

$n_A, x_{A1}, (x_{A2})$

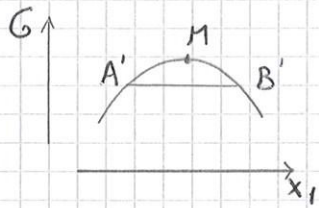
→ 2 soluzioni binarie di composizione diversa → stessi componenti →  $i=1,2$



M è instabile rispetto alla formazione di un sistema costituito da una soluzione di A + una soluzione di B

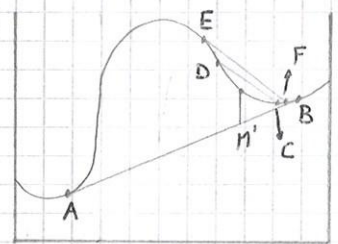
⇒ il sistema si separa in due fasi

↳ spiegazione termodinamica del perché il sistema non si miscela

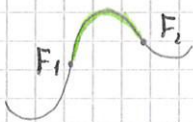


→ in questo caso l'energia libera di M è maggiore di qualunque smiscelamento, qualsiasi siano le fasi

il sistema deve comunque passare da nuove fasi parziali (prima C, D poi E, F) per raggiungere le fasi A, B



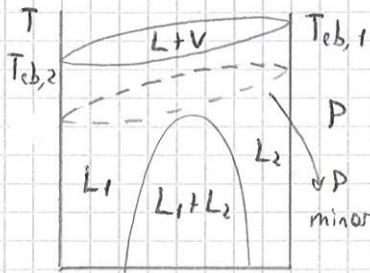
↳ condizioni non favorite termodinamicamente



$F_1, F_2$ : punti di flesso  
nella zona fra i punti di flesso si ha sempre una smiscelazione spontanea

decomposizione spinoidale → nessuna barriera energetica all'esterno della zona il sistema ha bisogno di un'energia di attivazione per smiscelarsi

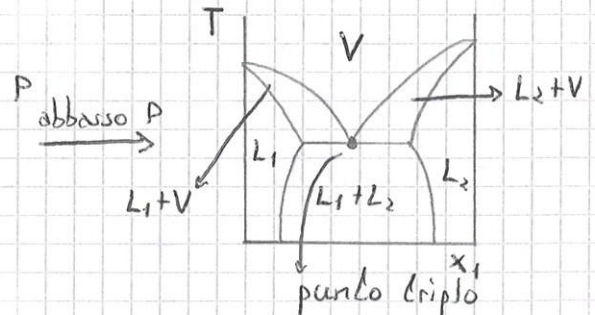
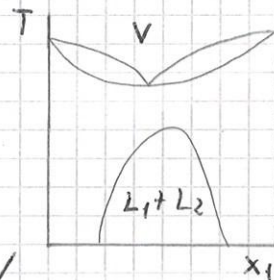
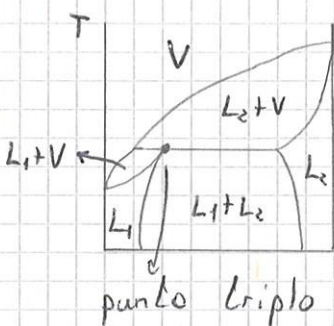
↳ nucleazione → deve superare un'energia di attivazione



→ sopra una certa T si ha evaporazione se P cambia, l'equilibrio L-V ne risente  
P aumenta ⇒  $T_{cb}$  aumenta

→ se P diminuisce troppo, i 2 equilibri interferiscono

se ho un azeotropo:



punto triplo azeotropo

se c'è un V con 2 fasi liquide ho sempre

un azeotropo di minima temperatura

perché un azeotropo di massima si ha solamente con una deviazione negativa  
↳ ma una deviazione negativa comporta una stabilizzazione della miscela, e quindi l'impossibilità di avere compresenza di 2 fasi liquide 95



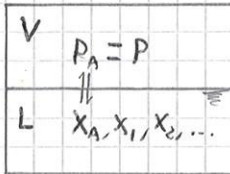
idealmente diluita  $\rightarrow$  utilizziamo  $x_A \rightarrow 1$  per esprimere la

condizione di diluizione infinita

$x_i \rightarrow 0$  non è completo  $\rightarrow$  bisogna dire che tutti i solventi tendono a 0  $\rightarrow x_i \rightarrow 0 \quad i=1,2,3,\dots$

Equilibri non semplici

Abbassamento tensione di vapore per solidi disciolti



$\rightarrow$  i solidi non evaporano  $\downarrow$  soluti solidi  
 $\downarrow$  P data solamente dal solvente

T = costante

condizione di equilibrio:  $\mu_{A,L} = \mu_{A,V}$

$$\mu_{A,L}^0 + RT \ln \gamma_A x_A = \mu_{A,V}^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

$\downarrow$  T, P miscela  
A puro

$\downarrow$  T miscela, P°  
A puro, comportamento ideale

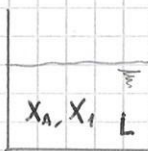
procedendo come per l'equilibrio liquido-vapore:

$$P_A = \gamma_A x_A P_A^*(P_A) \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int V_{L,A}^* dP \right\}$$

se gas ideali:  $P_A = \gamma_A x_A P_A(T)$

proprietà utilizzata per trovare  $\gamma_A$

per trovare  $\gamma_i$  dei soluti:



conosco  $\gamma_A(x_A)$  T, P costanti  $\gamma_i$ ?

utilizzo l'equazione di Gibbs-Duhem:

$$n_1 d\mu_1 + n_A d\mu_A = 0 \quad \frac{n_1}{n_1+n_A} d\mu_1 + \frac{n_A}{n_1+n_A} d\mu_A = 0$$

$$\Rightarrow x_A d\mu_A + x_1 d\mu_1 = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$d\mu_A = d\mu_A^0 + RT d \ln \gamma_A x_A = RT [d \ln \gamma_A + d \ln x_A] = RT [d \ln \gamma_A + \frac{dx_A}{x_A}]$$

$\stackrel{L=0}{=} 0$  perché  $\mu_i^0(T, P)$   
ma T, P sono costanti

$$d \ln x_A = \frac{d \ln x_A}{dx_A} dx_A = \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\Rightarrow d\mu_A = RT \left[ d \ln \gamma_A + \frac{dx_A}{x_A} \right]$$

$$d\mu_i = RT \left[ d \ln \gamma_i + \frac{dx_i}{x_i} \right]$$

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 + RT x_1 \frac{dx_1}{x_1} + x_A RT d \ln \gamma_A + RT x_A \frac{dx_A}{x_A} = 0$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_A d \ln \gamma_A + (dx_1 + dx_A) = 0$$

$$x_1 + x_A = 1 \quad d(x_1 + x_A) = 0 = dx_1 + dx_A$$

$$\Rightarrow x_A d \ln \gamma_A + x_1 d \ln \gamma_1 = 0 \quad d \ln \gamma_1 = - \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} dx_A$$

possiamo valutarlo perché conosciamo  $\gamma_A(x_A)$

$$\int_{\ln \gamma_1 | x_A=1}^{\ln \gamma_1 | x_A=x_A^*} d \ln \gamma_1 = - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A^*} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} dx_A$$



$$RT \ln \gamma_A x_A = -(\mu_{A,L}^* - \mu_{A,S}^*) \quad \tilde{G}(T, P) \quad \text{effetto di } P \text{ trascurabile}$$

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

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

poiché la differenza di  $T_{fus}$  è minima, si può supporre che  $H$  e  $S$  rimangano costanti  $\Rightarrow H(T_{fus}) \approx H(T_{fus}^*) \rightarrow$  stesso per  $S$

$$\Rightarrow \mu_{A,L}^* - \mu_{A,S}^* \approx \underbrace{\Delta_{S \rightarrow L} \tilde{H}_A^*(T_{fus}^*)}_{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*} - T \underbrace{\Delta_{S \rightarrow L} \tilde{S}_A^*(T_{fus}^*)}_{\Delta_{fus} \tilde{S}_A^*}$$

posso dirlo grazie alle precedenti supposizioni  $\leftarrow \Delta_{fus} \tilde{H}_A^*$   $\Delta_{fus} \tilde{S}_A^* = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}{T_{fus}^*}$

$\Delta_{fus} \tilde{H}_A^* \rightarrow$  tolgo \* perché  $\Delta_{fus}$  si riferisce in ogni caso alle specie pure

$$\Rightarrow \mu_{A,L}^* - \mu_{A,S}^* = \Delta_{fus} \tilde{H}_A^* \left(1 - \frac{T}{T_{fus}^*}\right)$$

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

$T_{fus} \rightarrow T$  per cui questa equazione è soddisfatta

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

semplificazioni (valide solo con pochissimo soluto):

1- soluzione estremamente diluita  $\ln \gamma_A x_A \approx \ln x_A$

2- se binario  $\ln x_A = \ln(1-x_1) \approx -x_1 \rightarrow \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\ln(1-x_1)}{-x_1} = 1$   
perché  $x_1 \ll 1$

$$3- \frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T_{fus}^*} = \frac{T_{fus}^* - T_{fus}}{T_{fus} T_{fus}^*} \approx \frac{T_{fus}^* - T_{fus}}{(T_{fus}^*)^2}$$

perché, essendo espresse in Kelvin,  $T_{fus} \approx T_{fus}^*$

$$\Rightarrow T_{fus}^* - T_{fus} = \frac{RT_{fus}^* x_1}{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*}$$

$$4- x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_A} \approx \frac{n_1}{n_A} = \frac{n_1 \cdot M_A}{n_A \cdot M_A} = M_A \left(\frac{n_1}{M_A n_A}\right) = M_A m_1$$

numero di moli di soluto per unità di massa  $\rightarrow$  molalità

$m_1$ : molalità del soluto  $M_A$ : massa molare del solvente

$$\Rightarrow T_{fus}^* - T_{fus} = \frac{RT_{fus}^* M_A}{\Delta_{fus} \tilde{H}_A^*} \cdot m_1$$

$K_c \rightarrow$  costante crioscopica

12/05

- innalzamento ebulloscopico:  $\nearrow$  costante ebulloscopica

$$T_{eb} - T_{eb}^* \approx \frac{RT_{eb}^*}{\Delta_{eb} \tilde{H}_A^*} M_A m_1 = K_{eb} m_1$$

ottenuta con un ragionamento analogo alla crioscopia



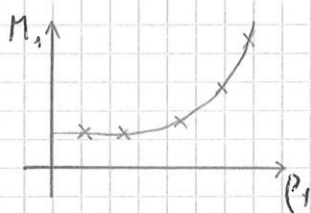
$\Rightarrow \pi = 2.78 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 27.8 \text{ bar} \rightarrow$  sbalzo notevole di pressione  
 poiché questo sbalzo è facilmente misurabile,  $\pi$  viene utilizzata per misurare il peso molecolare di una specie:

$$\pi = RT C_1 \quad \begin{matrix} M_1 C_1 = \rho_1 \\ \swarrow \text{kg/mol} \quad \downarrow \text{mol/m}^3 \quad \searrow \text{kg/m}^3 \end{matrix} \quad \Rightarrow \pi = RT \frac{\rho_1}{M_1}$$

concentrazione massica è facile da misurare pesando

$$M_1 = \frac{RT \rho_1}{\pi} \quad \begin{matrix} \downarrow \\ \text{V} \end{matrix} \rightarrow \rho_1 = \frac{m_1}{V}$$

pongo la soluzione in osmosi  $\rightarrow$  misuro  $\pi \Rightarrow$  trovo  $M_1$   
 però la legge di Van't Hoff vale solo per concentrazioni molto basse



per sapere se sono entro il limite, faccio prove a diverse concentrazioni

quando la curva è indipendente dalla concentrazione allora la misura è valida

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A$$

spesso viene utilizzato il coefficiente di osmosi  $\phi_A$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \phi_A RT \ln x_A$$

coeff. osmotico

$$\phi_A \ln x_A = \ln \gamma_A x_A$$

$$\phi_A = \frac{\ln \gamma_A x_A}{\ln x_A}$$

$$\gamma_A = x_A^{(\phi_A - 1)} \rightarrow \text{intercambiabili}$$

$\phi_A$  viene utilizzato perché amplifica l'effetto di  $\gamma$

con  $\gamma$  prossimo a 1 (EX.096)  $\phi$  è comunque notevole (0.5)

Come stimare un diagramma di stato solido-liquido

EX. bismuto - cadmio  $\rightarrow$  miscibili allo stato liquido

(2) (1) immiscibili allo stato solido

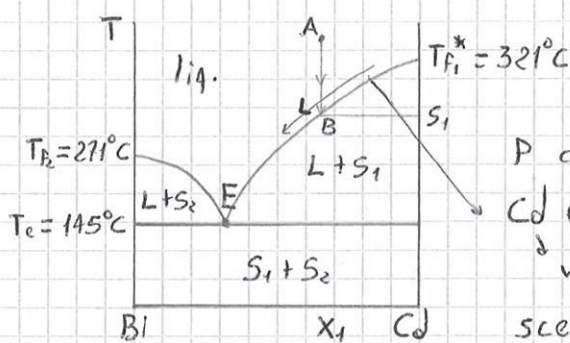


diagramma praticamente indipendente da P  
 $T_e$ : temperatura eutettica

P costante

Cd è il solvente, Bi il soluto

voglio calcolare questa curva

scendendo da A verso B, a  $T_{F1}^*$  non inizia la fusione a causa dell'abbassamento crioscopico

$\Rightarrow$  il punto di fusione è minore  $\rightarrow$  devo calcolarlo:

- dati noti:
- 1-  $T_{F1}^*$
  - 2-  $\Delta_{fus} \tilde{H}_1^*(T_{Fus}^*)$