



**appunti**  
www.centroappunti.it

Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1947A -

ANNO: 2016

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

STUDENTE: Stoppelli federico

MATERIA: Termodinamica per ingegneria chimica - prof. Vanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti. Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

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

**TERMODINAMICA:** Studia le relazioni che vi sono fra gli equilibri in un sistema, dal punto di vista macroscopico, e le loro proprietà.

Le applicazioni della termodinamica riguardano varie conversioni: calore - lavoro, energie chimico - calore, energie chimico - lavoro, ma può anche aiutare sulla predizione degli equilibri chimici o di fare studi sulle loro caratteristiche.

**SISTEMA TERMODINAMICO:** La porzione di materia sotto lo studio della termodinamica è detto **SISTEMA**.

**AMBIENTE ESTERNO:** Tutto quello che sta al di fuori del sistema.

→ **CLOSEO**, se non può scambiare materia con l'A.E., quindi può avere pareti impermeabili.

**SISTEMA APERTO**, se può scambiare materia con l'A.E.

→ **ISOLATO**, se non può scambiare né materia né energie con l'A.E. (Se le proprietà esterne non influenzano quelle interne), con pareti impermeabili rigide ed adiabatiche.

Un sistema è separato dall'ambiente esterno da **PARETI** che possono essere permeabili o impermeabili, rigide o mobili, adiabatiche o non adiabatiche.

→ **ESTENSIVE**, il loro valore è legato alle grandezze del sistema. Il volume è una grandezza estensiva. Se un sistema è suddiviso in tante parti, il volume totale è dato dalla somma dei vari volumi.

**GRANDEZZE** → **INTENSIVE**, il loro valore non dipende dalla dimensione del sistema, ma esso sono costanti in tutto il sistema.

P e  $\rho$  sono grandezze intensive.

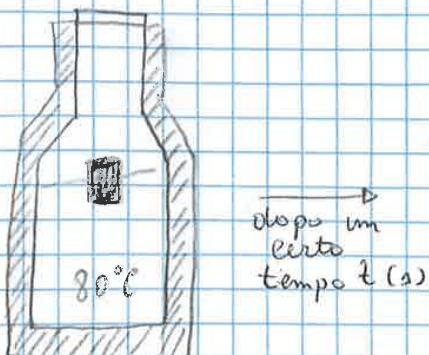
Se nel sistema le grandezze intensive hanno un valore costante allora il sistema è **OMOGENEO**, altrimenti è **MULTIFASE**.

Le grandezze intensive possono essere trasformate in grandezze estensive, rendendole grandezze moniche o volumiche.

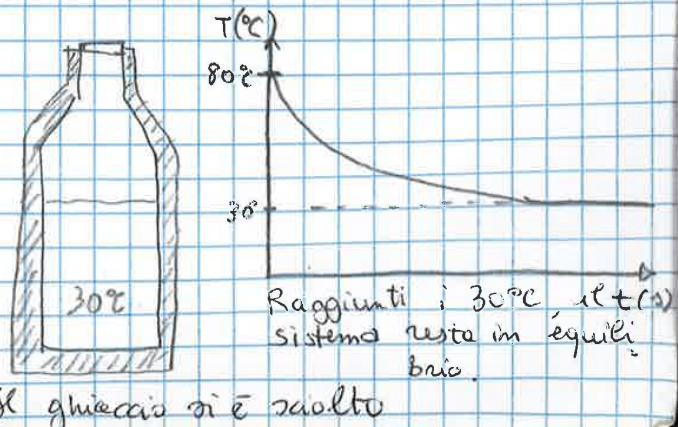
$$V = \frac{V}{m} \left( \frac{m^3}{kg} \right) \text{ volume massico} \quad \rho = \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{m} \text{ g. densità}$$

$$N_m = \frac{V}{m} \left( \frac{m^3}{mol} \right) \text{ volume molare.}$$

**EQUILIBRIO TERMODINAMICO** è la condizione a cui si porta spontaneamente qualsiasi sistema isolato quando raggiunge una condizione stazionaria (quando le sue proprietà non variano più nel tempo).



Termos con  $H_2O$  a  $T = 80^\circ$  e con l'aggiunta di ghiaccio



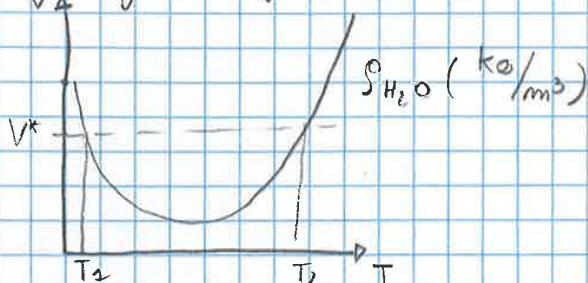
**FUNZIONI DI STATO** sono delle relazioni che intercorrono tra le grandezze e le variabili di stato.  
**EQUAZIONI DI STATO** sono delle relazioni che intercorrono tra le variabili e le funzioni di stato.

Se infatti noi conosciamo di un gas  $(P, T, m)$  possiamo da qui trovare  $V, U$ .

$$\boxed{P, T, m \Rightarrow V = f_1(P, T, m)}$$

$$\boxed{U = f_2(P, T, m)}$$

Se invece volessimo trovare  $T = g(P, V, m)$  sarebbe più complicato, perché doveremo riferirsi alle densità (per esempio dell'acqua) che ha il seguente grafico:



Se noi scegliessimo un  $V^*$  allora le  $T$  sarebbero due e quindi sarebbe complicato arrivare alla soluzione delle funzioni.

**TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA:** passaggio da uno stato all'altro. Variabili importanti nelle trasformazioni termodinamiche sono le Temperature ( $T, \Theta$ ) e le Pressioni ( $P$ )

Due sistemi sono in equilibrio termico se hanno le stesse temperature, altrimenti no.

### PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Supponiamo di avere due sistemi A e B in equilibrio termico e B e C in equilibrio termico, allora anche A e C saranno in equilibrio.

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono tra di loro in equilibrio termico.

Consideriamo ora un gas ideale ( $P \rightarrow 0$ ), le sue  $T$  assolute sono sulla stessa scala termica delle dilutazioni volumetriche.

$$PV = nRT$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

$$\frac{PV}{n} = RT$$

$$PV_m = RT \quad \text{Questa relazione è valida anche per le miscele,}$$

$$V_m = \frac{V_t}{m_t}$$

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) RT$$

$$x_i = \frac{m_i}{m_t} \quad m_i = x_i m_t$$

$$PV \cdot x_i = x_i n RT$$

$$PV \cdot x_i = m_i RT$$

$$P x_i = P_i \quad \text{Pressione parziale}$$

$$P_i V = m_i RT \quad \text{Pressione del gas se occupasse l'intero volume.}$$

## IMPORTANTI DERIVATE PARZIALI

Consideriamo una funzione a più variabili  $f = F(x, y)$  e  $y = y(x, z)$ .

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

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

Se ora consideriamo  $f = F(x, z)$   $df = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x dz$

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

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

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

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

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}$$

Metodo Meccanico:

$$F(x, y) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) \cancel{\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \cancel{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

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

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

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

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Con il I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA si introduce una nuova variabile, l'ENERGIA INTERNA (U).

Quanto è:

una variabile di stato intensiva

in ogni trasformazione l'Energy Interna si conserva.

L'Energy Interna è la somma delle varie energie molecolari all'interno di una molecola.

L'Energy "E" di un sistema termo dinamico può essere considerato come:

$$E = \phi + K + U \quad (\text{somma di varie energie})$$

$$\phi = mgh \quad \text{Energy Potenziale}$$

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Energy Cinetica}$$

$$U = mC_v \cdot T \quad \text{Energy Interna.}$$

Puoi i contributi che danno  $\phi$  e  $K$  ponendo essere trascurabili a meno che:

- il sistema non venga portato ad una quota  $h$  rilevante

- il sistema non venga fatto muovere con una  $v$  rilevante.

E, quindi, poniamo scrivere:

$$E = U \quad (\text{Energy Interna si conserva}).$$

L'Energy di un sistema varia perché ci sono due metodi di scambio con l'Ambiente esterno:

① SCAMBIO MECCANICO ED ELETTRICO  $\Rightarrow$  LAVORO

meccanismo di scambio attraverso processi di meccanici o elettrici.

② CALORE meccanismo di scambio attraverso differenze di temperature.

Il calore "q"  $> 0$  se  $T_{A.E} > T_{Sis.}$

Il lavoro "l"  $> 0$  se compiuto dal sistema sull'Ambiente esterno (l'era del sistema)

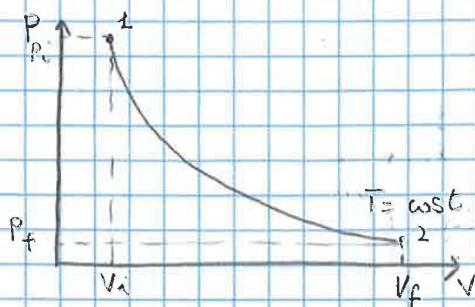
Il lavoro "W"  $> 0$  se entra nel sistema.

In termo dinamico quello che entra è POSITIVO, quello che esce è NEGATIVO.

Dal punto di vista Meccanico  $l = \vec{F} \cdot \vec{dx}$ .

## • TRASFORMAZIONE ISOTERMA ( $T = \text{cost}$ )

Consideriamo un sistema chiuso al quale non viene fornito calore (Come nel caso del cilindro con pistone e sabbia).



$$P V = \text{cost}$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

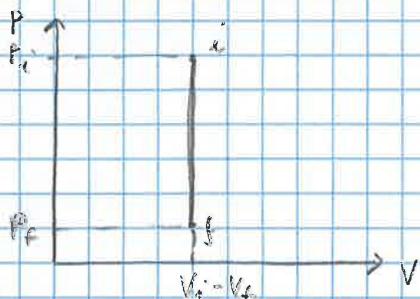
$\therefore 0$  più genericamente

$$P V = P_i V_i$$

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

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= \int_i^f P \, dW = \int_i^f \frac{P_i V_i}{V} \, dV = \\ &= P_i V_i \int_i^f \frac{dV}{V} = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

## • TRASFORMAZIONE ISOCORA ( $V = \text{cost}$ )



$$\mathcal{W} = \int_i^f P \, dV = P (V_f - V_i) = 0$$

## • TRASFORMAZIONE POLITROPICA ( $PV^q = \text{cost}$ ) (Può descrivere tutte le altre variazioni di variazioni)

$$PV^q = P_i V_i^q \quad P = \frac{P_i V_i^q}{V^q}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= \int_i^f P \, dV = \int_i^f \frac{P_i V_i^q}{V^q} \, dV = P_i V_i^q \int_i^f \frac{dV}{V^q} = P_i V_i^q \cdot \left( \frac{V_f^{1-q} - V_i^{1-q}}{1-q} \right) = \\ &= P_i V_i^q \cdot \left( \frac{V_f^{1-q} - V_i^{1-q}}{1-q} \right) \cdot \frac{(V_i^{1-q})}{(V_i^{1-q})} = \frac{P_i V_i}{1-q} \left[ \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{1-q} - 1 \right] \end{aligned}$$

## ② Trasformazione a Vcostante.

$$dq_V = C_V dT$$

$$\frac{C_V}{m} = C_{V,m}$$

$$\frac{C_V}{m} = C_{V,m}$$

$$dq_V = C_{V,m} \cdot m dT$$

$$q_V = C_{V,m} \cdot m \Delta T$$

Come nel caso precedente.

## I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

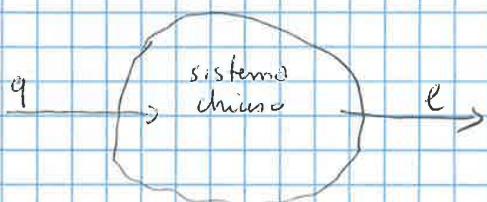
Una trasformazione termodinamica produce un'energia  $E$

$$E = \cancel{U} + \cancel{K} + U = U \quad (\text{Spiegato prima}).$$

e dove  $U$  è l'energia interna.  $\frac{U}{m} = U_m$  (Energia interna moleare).

- Quindi l'energia di un sistema è:
  - una variabile di stato estensiva
  - conservativa (Energia dell'universo non cambia).

Consideriamo un sistema chiuso che produce lavoro dopo aver acquisito calore.



E il PRINCIPIO DICE CHE:

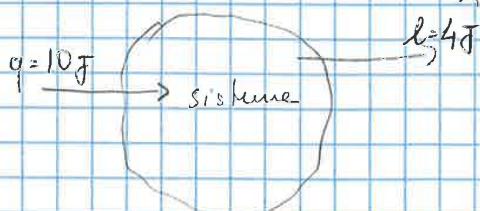
L'energia di ogni processo termodinamico di un sistema chiuso è:

$$\Delta E = q - l$$

$$E_2 - E_1 = q - l$$

Vediamo perciò  $E$  si conserva

A.E.



$$\Delta E_{\text{sistema}} = q - l = (10 - 4)J = 6J$$

$$\Delta E_{\text{A.E.}} = l - q = (4 - 10)J = -6J$$

$$\Delta E_{\text{sist.}} + \Delta E_{\text{A.E.}} = (6 - 6)J = 0$$

## CAPACITÀ TERMICA O CALORE SPECIFICO

Consideriamo un sistema chiuso a composizione costante e monofase.  
Sappiamo che:

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} = q_p = \Delta H \quad dq_p = dH \quad \text{ma} \quad H = H(P, T)$$

$$= \frac{dH(P, T)}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{Calore specifico a P costante}$$

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_v \equiv \frac{dq_v}{dT} = q_v = \Delta U \quad dq_v = dU \quad U = U(T, V)$$

$$= \frac{dU(T, V)}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{Calore specifico a V costante}$$

$$C_v \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

La capacità termica molaria:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{m} \quad C_{v,m} = \frac{C_v}{m}$$

Può essere anche capacità termica molaria, in relazione alle  
mole di fluido.

### RELAZIONE TRA $C_p$ e $C_v$

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

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

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

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

NOTA:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P =$$

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

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

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

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

Dopo il PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA  
avremo tutte le informazioni.

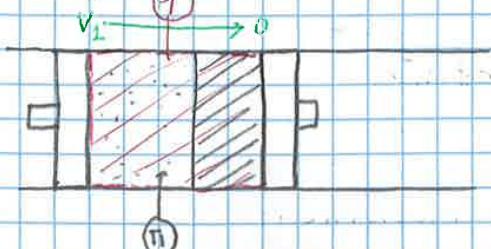
Con un esperimento Joule valutò

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

## ESPERIMENTO DI JOULE-THOMPSON

Joule-Thompson consideravano una condotta (sistema adiabatico), con all'interno un setto poroso posto fra due pistoni.

Nello stato iniziale il gas si trova tutto nella zona (1) dove ha  $P_1, V_1, T_1$



$$U_1 = \int_{V_1}^0 P_1 dV$$

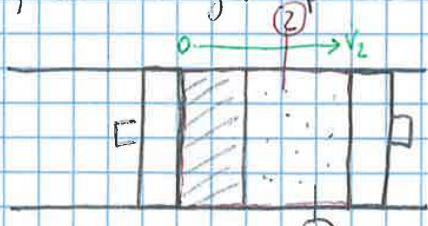
Se al pistone di sinistra viene applicata una pressione  $P_1$  allora il pistone di destra si sposterà e parte del gas andrà oltre il setto poroso.



Il pistone di destra esercita una contro pressione  $P_2$  che è minore di  $P_1$  ( $P_2 < P_1$ )



Allo fine il gas passerà tutto nella zona (2) dove avrà  $P_2, V_2, T_2$ .



$$U_2 = \int_0^{V_2} P_2 dV$$

Quel è il lavoro?

$$\begin{aligned} U &= U_2 + U_1 = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = P_1 \int_{V_1}^0 dV + P_2 \int_0^{V_2} dV = \\ &= P_1 (-V_1) + P_2 V_2 \end{aligned}$$

$$U = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

$$-U = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_2 + P_2 V_2 = P_1 V_1 + U_1$$

$$H_2 = H_1 \quad H \text{ è COSTANTE}$$

Considerando:

$$q - U = U_2 - U_1 \quad q = 0$$

$$-U = U_2 - U_1$$

$$H = U + PV$$

## GAS PERFETTI E IL PRINCIPIO.

Un gas perfetto è caratterizzato da -  $PV = nRT$   
 $\left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T = 0$

● Sappiamo, inoltre, che per un gas perfetto  $U = U(T)$  e  $H = H(T)$

Partendo dalle definizioni:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad C_P = \frac{dH}{dT}$$

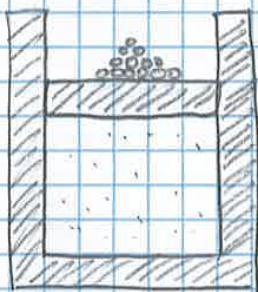
$$C_P - C_V = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + PV)}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(PV)}{dT} = \frac{dP}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT} - \frac{dP}{dT} = nR \left( \frac{dT}{dT} \right) = nR$$

$$\frac{C_P - C_V}{n} = \frac{nR}{n} = R$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

Consideriamo una trasformazione adiabatica reversibile.



Eliminando il contrappeso sul pistone, lasciamo espandersi il gas che compirà solo lavoro di volume.

$$dq - dl = dU \quad q = 0$$

$$-dl = dU$$

$$-PdV = C_V dT$$

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT \quad nR = C_P - C_V$$

$$-\frac{nR}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{C_V}{T} dT$$

$$-\frac{(C_P - C_V)}{C_V} \frac{dV}{V} = \frac{C_V}{C_V} \frac{dT}{T}$$

$$-\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$-(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$-(\gamma - 1) \int_1^2 \frac{dV}{V} = \int_1^2 \frac{dT}{T}$$



## II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il II Principio introduce una nuova gran funzione di stato, ENTROPIA,  $S$ , che è una funzione estensiva.

Possiamo, quindi, dire che, per una trasformazione infinitesima, valore ha  $dS$ .

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

$\frac{dq}{T}$ : contributo dovuto dal calore

$dS_g = 0$  trasformazione reversibile

$dS_g$ : contributo interno dovuto alle reversibilità del sistema (generato)

$dS_g > 0$  = reale

$T$ : temperatura assoluta

Per una trasformazione finita:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T} + S_g$$

Consideriamo, ora, una trasformazione reversibile:

$$\delta U = \delta q_{rev} - \delta l_{rev} = TdS - \delta l_{rev}$$

$$TdS = \delta q_{rev} + T\delta S_g$$

$$\delta l_{rev} = TdS - \delta U = \delta q_{rev} - \delta U$$

Consideriamo una trasformazione irreversibile:

$$TdS = \delta q_{irr} + TdS_g$$

$$TdS = \delta q_{rev}$$

$$\delta q_{irr} = \delta q_{rev} + \delta E_{diss}$$

$$TdS_g \equiv \delta E_{diss} > 0$$

$$\delta q_{rev} - \delta l_{rev} > \delta U$$

$$\delta l_{rev} = TdS - \delta U$$

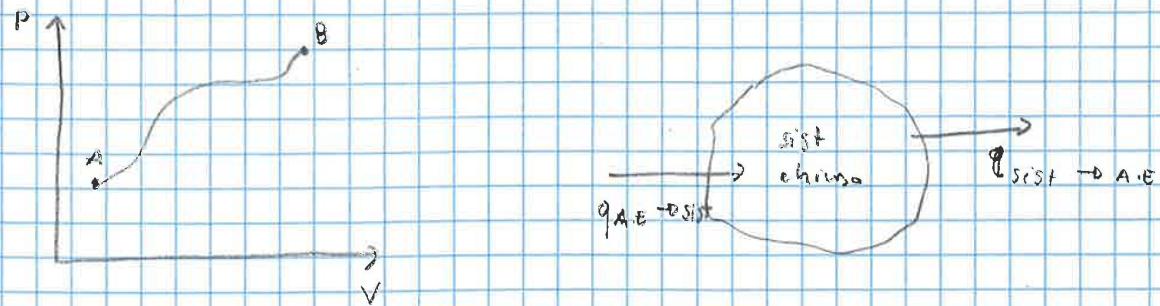
$$\begin{aligned} \delta l_{irr} &= \delta q_{irr} - \delta U = \delta q_{rev} - \delta E_{diss} - \delta U = \\ &= TdS - \delta U - \delta E_{diss} = \delta l_{rev} - \delta E_{diss} \end{aligned}$$

$$\delta l_{irr} = \delta l_{rev} - \delta E_{diss}$$

$$\delta l_{rev} = \delta q_{rev} - \delta U$$

$$\delta l_{irr} = \delta l_{rev} - \delta E_{diss}$$

Consideriamo una trasformazione da A a B in un sistema chiuso



Applichiamo i due principi della termodinamica.

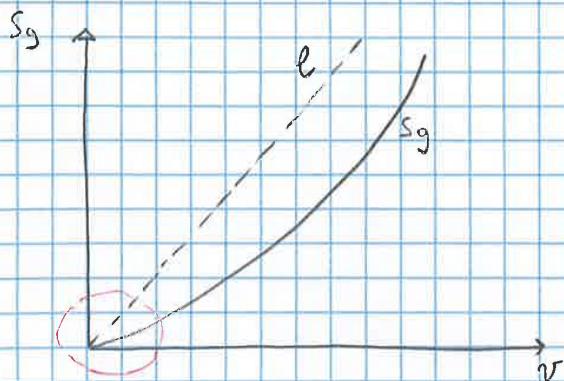
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U_{SIST} = q_{A-E \rightarrow SIST} - \ell_{SIST \rightarrow A-E} \\ \Delta U_{A-E} = \ell_{SIST \rightarrow A-E} - q_{A-E \rightarrow SIST} \end{array} \right.$$

$$\Delta U_{SIST} + \Delta U_{A-E} = 0 \quad \text{O si CONSERVA}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{SIST} = \frac{q_{B-E \rightarrow SIST}}{T} + S_{g,S} \\ \Delta S_{A-E} = + \frac{q_{SIST \rightarrow A-E}}{T} + S_{g,A-E} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{SIST} + \Delta S_{A-E} = 0 + (S_{g,S} + S_{g,A-E}) = 0 \text{ se la trasformazione è reversibile.}$$

Diagrammiamo  $S_g$  in funzione delle velocità delle trasformazione.



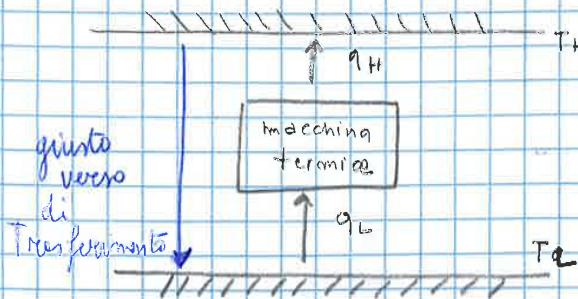
Nelle zone circondate  $S_g$  è misurabile rispetto al lavoro e questo è valido per buone velocità, ovvero dove la trasformazione è reversibile

$$\ell > TS_g$$

## FORMULAZIONI CLASSICHE DEL II PRINCIPIO

### • FORMULAZIONE DI CLAUSIUS

Non è possibile costruire una macchina termica ciclica che abbia come effetto quello di trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.



$$T_H > T_L$$

$$q_H - q_L = \Delta U \quad \forall 0 \text{ perché è un ciclo}$$

$$q_L - q_H + 0 = 0 \quad q_L = q_H$$

$$\int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{\Delta U}{T_0} = *$$

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

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

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

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

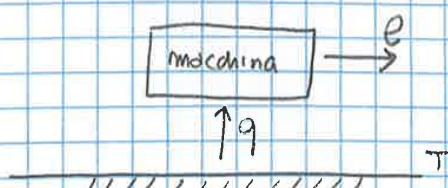
$$T_L - T_H < 0 \Rightarrow q < 0$$

Quanto non può avvenire.

Il verso del trasferimento del calore è sbagliato.

### FORMULAZIONE DI KELVIN - PLANK

Non è possibile costruire una macchina termica, ciclica, che abbia come unico effetto la produzione di lavoro estendendo calore da una unica fonte.



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

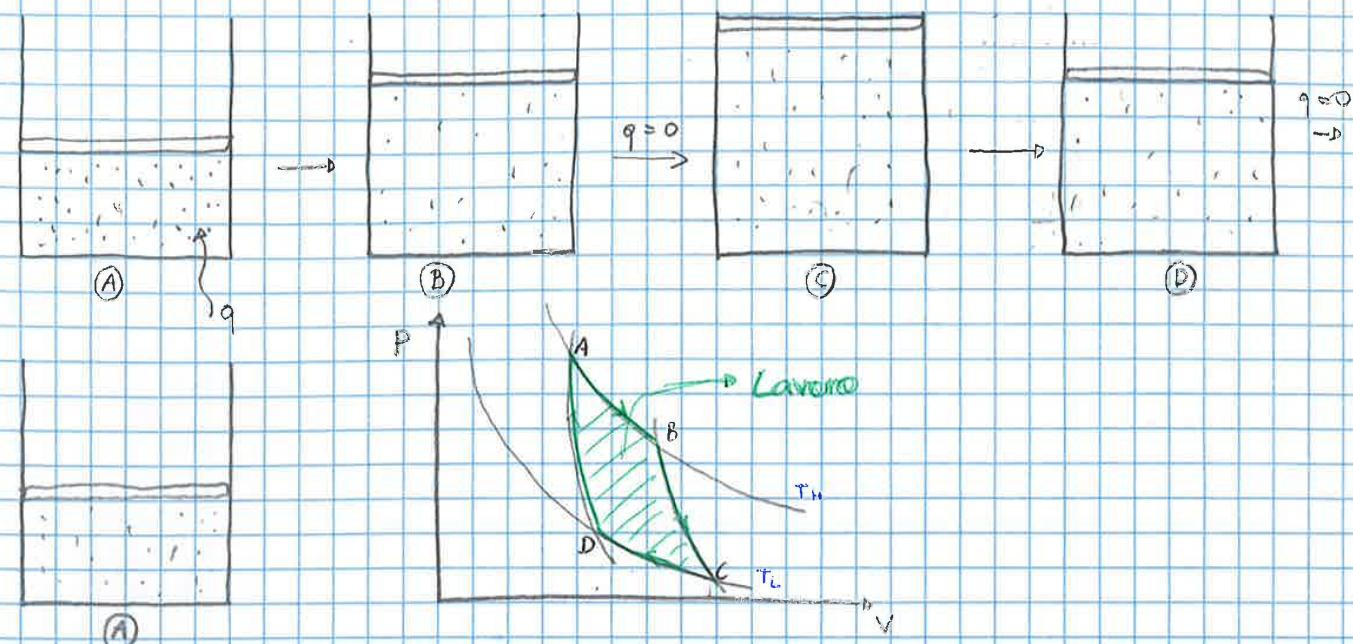
$$\frac{1}{T} \int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q}{T} + S_g$$

$$\frac{q}{T} + S_g = 0 \quad q = - T S_g < 0$$

Queste macchine riesce solo a cacciare fuori il calore acquistato senza trasformarlo in lavoro.

Il loro contrario (lavoro  $\rightarrow$  calore) avviene.

Consideriamo che il fluido interno alle macchine di Carnot sia un gas perfetto, e consideriamo le trasformazioni schematizzate:



- (A) → (B) : Trasformazione (espansione) isoterma
- (B) → (C) : Trasformazione (espansione) adiabatica
- (C) → (D) : Trasformazione (compressione) isoterma
- (D) → (A) : Trasformazione (compressione) adiabatica

Troviamo ora il LAVORO:

$$(1) \quad \ell_{AB} = \int_A^B P dV = \int_A^B \frac{n R T_H}{V} dV = n R T_H \int_A^B \frac{dV}{V} = n R T_H (\ln V_B - \ln V_A) =$$

$$= n R T_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Ma anche

$$q_{AB} - \ell_{AB} = \Delta U_{AB} \Rightarrow \ell_{AB} = q_{AB}$$

$\Delta U_{AB} = 0$  perché trasformazione isoterma

$$(2) \quad \frac{dU}{dT} = C_V \quad dU = C_V dT \quad q_{BC} - \ell_{BC} = \Delta U_{BC}$$

$$0 \quad \ell_{BC} = -\Delta U_{BC} = n C_{V,m} dT$$

$$\ell_{BC} = -\Delta U_{BC} = -n \int_B^C (C_{V,m} dT) = -n C_{V,m} \int_B^C dT = -n C_{V,m} (T_C - T_B) =$$

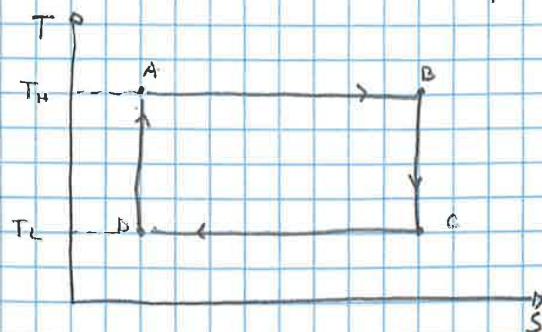
$$= -n C_{V,m} (T_L - T_H) = n C_{V,m} (T_H - T_L)$$

$$(3) \quad \ell_{CD} = \int_C^D P dV = \int_C^D \frac{n R T_L}{V} dV = n R T_L \int_C^D \frac{dV}{V} = n R T_L (\ln V_D - \ln V_C) =$$

$$= n R T_L \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$q_{CD} - \ell_{CD} = \Delta U_{CD} \quad \ell_{CD} = q_{CD}$$

Consideriamo ora la stessa trasformazione vista in funzione di  $T$  e  $S$ .



$$dS = \frac{dq}{T} + dS_0$$

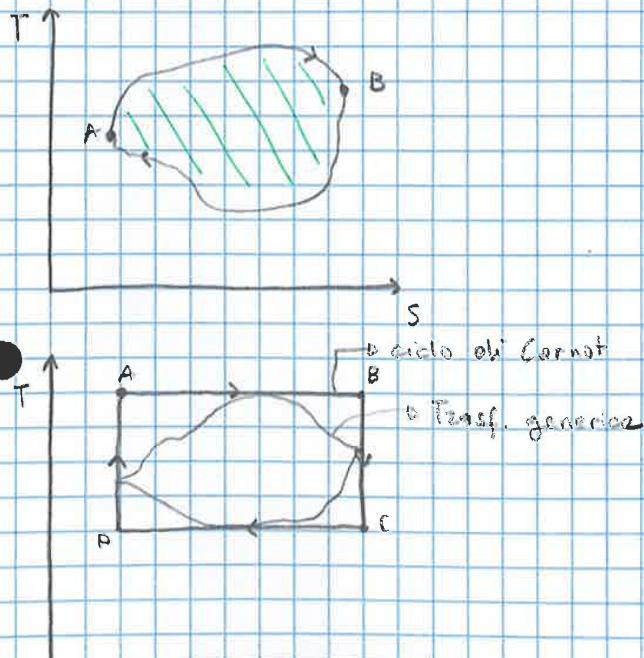
$dS_0 = 0$  perché sono considerate una trasformazione reversibile.

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

$$dq = T dS \quad \text{che per le trasformazioni adiabatiche è} \\ dq = 0 \quad T dS = 0$$

Il ciclo di Carnot è molto utile per trovare la TEMPERATURA TERMODINAMICA delle relazioni del  $\eta$ .

Se consideriamo qualsiasi ciclo compreso tra  $T_H$  e  $T_L$  avrà un rendimento inferiore al rendimento del ciclo di Carnot  $\eta < \eta_{\text{Carnot}}$ .



$$q - \epsilon = \Delta U > 0 \quad \text{perché ciclico}$$

$$\epsilon = q_{\text{in}} - q_{\text{out}} \quad (\text{area sotto alle curve e linea})$$

$$\epsilon = q_{\text{in}}^c - q_{\text{out}}^c$$

$$q_{\text{in}}^c > q_{\text{in}}$$

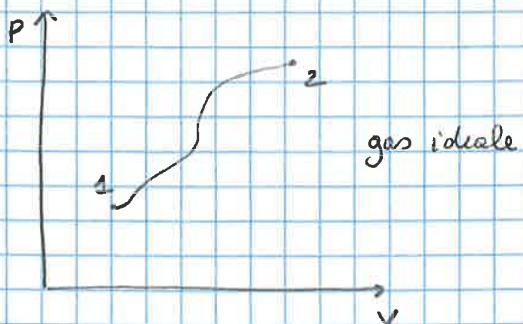
$$q_{\text{out}}^c < q_{\text{out}}$$

$$\frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} > \frac{q_{\text{out}}^c}{q_{\text{in}}^c}$$

¶

$$\eta = \frac{\epsilon}{q_{\text{in}}} = \frac{q_{\text{in}} - q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} = 1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} \Rightarrow \eta < \eta_{\text{Carnot}}$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\epsilon^c}{q_{\text{in}}^c} = \frac{q_{\text{in}}^c - q_{\text{out}}^c}{q_{\text{in}}^c} = 1 - \frac{q_{\text{out}}^c}{q_{\text{in}}^c}$$

TRASFORMAZIONE REVERSIBILE GENERICA DA  $(T_1, P_1)$  A  $(T_2, P_2)$ 

$$PV = nRT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dU = dq - d\ell$$

$$C_V dT = T dS - P dV$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 -nR \frac{dV}{V} =$$

$$= C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V} =$$

$$= C_V \left[ \ln T_2 - \ln T_1 \right] + nR \left[ \ln V_2 - \ln V_1 \right] =$$

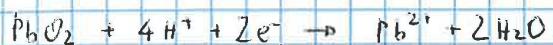
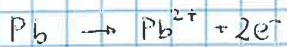
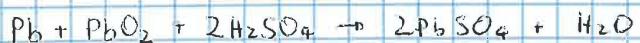
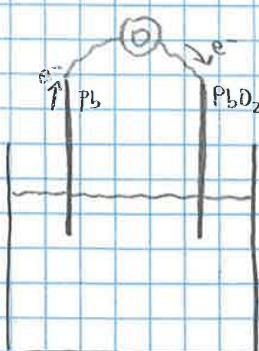
$$= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se la Temperatura fosse costante allora avremmo:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## LAVORO DI UNA PILA

$T, P, \text{cost}$



## SITUAZIONE DI REVERSIBILITÀ

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

$$\ell = \ell_u + \ell_v$$

$\ell_u$ : lavoro utile elettrico

$$q - \ell_u - \ell_v = 4U$$

$\ell_v$ : lavoro di volume, trascurabile

$$q - \ell_u = \Delta U + \ell_v$$

$$q - \ell_u = \Delta U + PdV$$

$$q_{uv} = \Delta H_{\text{reax}}$$

dove il  $\Delta H = \Delta H_{\text{reax}}$  di 1 mole di Pb

II<sup>o</sup> PRIN:

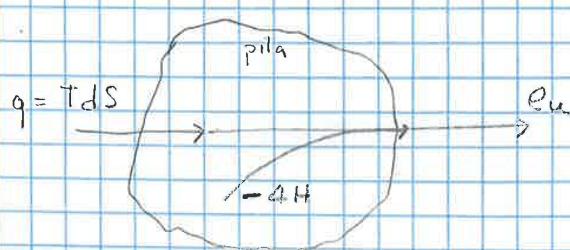
$$dq_{uv} = TdS$$

$$q_{uv} = T \Delta S_{\text{reax}}$$

$$\left. \begin{array}{l} q_{uv} = T \Delta S_{\text{reax}} \\ q_{uv} - \ell_{u,uv} = \Delta H_{\text{reax}} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \ell_{u,uv} = T \Delta S_{\text{reax}} - \Delta H_{\text{reax}}$$

In effetti, il lavoro prodotto da una pila è dato dall'energia che entra ( $TdS$ ) meno il calore prodotto ( $-\Delta H$ ), in effetti la pila si scalda.



GRADO DI VARIANZA ( $\nu$ )

Il grado di varianza ( $\nu$ ) rappresenta il numero di variabili indipendenti tramite le quali si possono determinare tutte le altre.

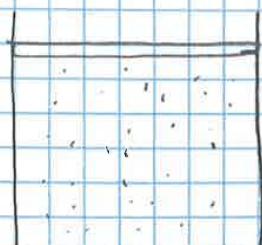
$$\nu = m + f - q$$

$m$ : moli

$f$ : elementi fisici

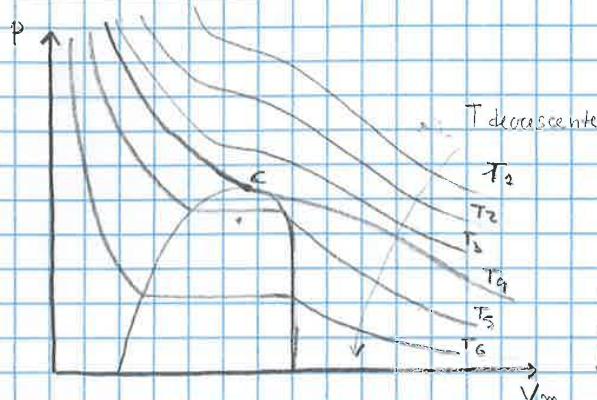
$q$ : passi

## TEMPERATURA CRITICA



Comprimiamo un gas che si trova a  $T_1$ .  
Ripetiamo la stessa operazione per temperature diverse da  $T_1$ .

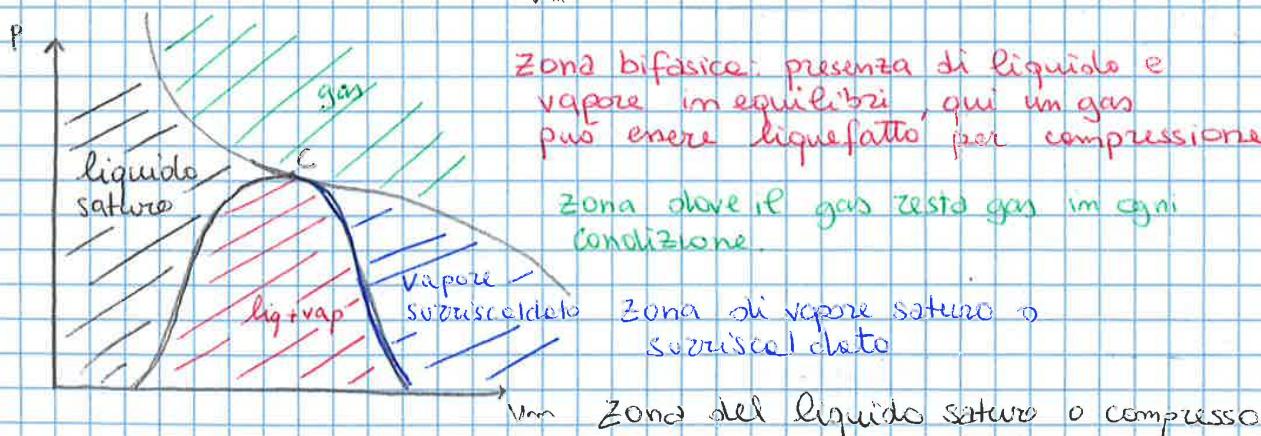
Si è notato che fino a bassa  $T$  la trasformazione è isoterma, per alte  $T$  no.



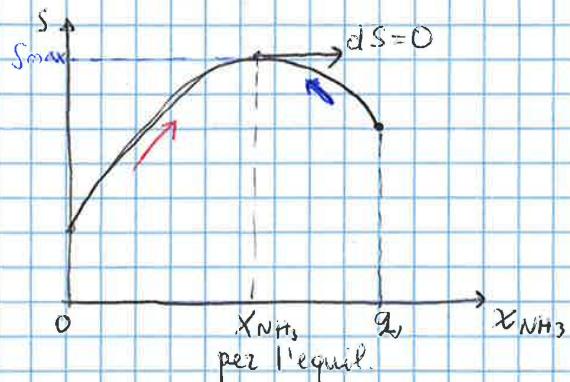
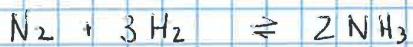
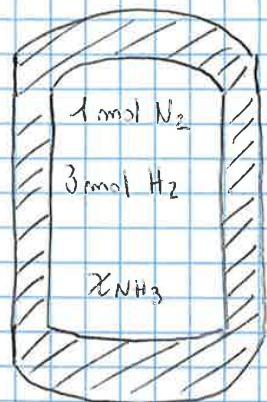
$c$ : punto critico

$T_3 = T_c$  Temperatura critica

La  $T_c$  è la temperatura al di sotto delle quali, per compressione, si può trasformare un fluido uniforme in liquido.



Consideriamo la formazione di  $\text{NH}_3$  in un reattore isolato.



Se procediamo con una trasformazione da sinistra a destra  $\rightarrow$  vuol dire che sono presenti solo i reagenti che andranno all'equilibrio facendo avvenire la reazione.  
 Stesso discorso da destra a sinistra  $\leftarrow$  dove non presenti tutte e tre le specie che raggiungeranno per andare all'equilibrio.

### ENERGIE LIBERE DI GIBBS ED HELMHOLTZ

Consideriamo un sistema chiuso con  $T$  e  $V$  costanti, quindi  $\delta U = 0$ .

$$dq - d\ell = dU \quad d\ell = 0$$

$$dq = dU$$

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

$$TdS = dq + TdS_g = dU + TdS_g$$

$$TdS - dq = TdS_g$$

$$-TdS + dq = -TdS_g$$

$$-TdS + dU = -TdS_g$$

$$dU - TdS = -TdS_g$$

$$d(U - TS) = -TdS_g = dA$$

$dA = -TdS_g$  che è l'energia dissipata

$dA = d(U - TS)$  Energia Libera di HELMHOLTZ

$A = U - TS$

Quindi:

Per sistemi ISOLATI: EQUILIBRIO  $\Leftrightarrow S_{\max}$

Per sistemi CHIUSI: EQUILIBRIO  $(T, V_{\text{cost}}) \Leftrightarrow A_{\min}$

EQUILIBRIO  $(P, T_{\text{cost}}) \Leftrightarrow G_{\min}$ .

Ora ricaviamo il lavoro nei due casi.

①  $T, V$  costanti

$$l = l_v + l_u$$

$$dq - dl = dU$$

$$dq - d\cancel{l_v} - d\cancel{l_u} = dU \quad d\cancel{l_v} = 0$$

$$* A = U - TS$$

$$dq - d\cancel{l_u} = dU \quad d\cancel{l_u} = dq - dU$$

$$-A = -U + TS$$

$$TdS = dq + TdS_g$$

$$-A = TS - U$$

$$TdS = dU + d\cancel{l_u} + TdS_g$$

\* NOTA

$$d\cancel{l_u} - TdS - dU - TdS_g = d(TS - U) - Ed_{\text{iss}} = -dA - Ed_{\text{iss}}$$

$$\boxed{l_u = -\Delta A - Ed_{\text{iss}}} \quad \text{a } T, V_{\text{cost}}$$

Questo è il minimo lavoro ottenibile in una trasformazione a  $T, V_{\text{costanti}}$  in un sistema chiuso.

②  $P, T$  costante

$$l = l_v + l_u$$

$$dq - dl = dU$$

$$dq - d\cancel{l_v} - d\cancel{l_u} = dU$$

$$dq - PdV - d\cancel{l_u} = dU \quad dq = dU + PdV + d\cancel{l_u} = d(U + PV) + d\cancel{l_u} = dH + d\cancel{l_u}$$

$$* G = H - TS$$

$$TdS = dq + TdS_g$$

$$-G = -H + TS$$

$$TdS - dH = d\cancel{l_u} + TdS_g$$

$$-G = TS - H$$

\* NOTA  
 $-dG = d\cancel{l_u} + TdS_g$

$$d\cancel{l_u} = -dG - TdS_g = -dG - Ed_{\text{iss}}$$

$$\boxed{l_u = -\Delta G - Ed_{\text{iss}}} \quad \text{a } P \text{ e } T \text{ costanti}$$

## EQUAZIONI DI GIBBS PER SISTEMI CHIUSI E LAVORO DI PRESSIONE+VOLUME:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = - SdT - PdV$$

$$dG = - SdT + VdP$$

Dalle equazioni di Gibbs si nota che  $U$  è una funzione delle variabili  $S$  e  $V$  quindi  $U = U(S, V)$  e, quindi, abbiamo che:

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

Dallo quale ricaviamo che  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$  e  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$

● Stesso discorso per le altre equazioni.

$$H = H(S, P)$$

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

Dalle quali si ricava che  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$  e  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$

$$A = A(T, V)$$

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

● Dalla quale si ricava che  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$  e  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$

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

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

Dalla quale si ricava che  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  e  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = +V$

Oppure:

Concludendo:

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

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

$$\textcircled{2} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{\alpha}{V} - P$$

Concludendo:

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

$$\boxed{dU = C_V dT + \left(T \frac{\alpha}{V} - P\right) dV}$$

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

$$\textcircled{1} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$\textcircled{2} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T \alpha V + V$$

$$\textcircled{3} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{1}{V} = \alpha \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

Concludendo:

$$dH(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + [V - T \alpha V] dP$$

$$\boxed{dH = C_P dT + V[1 - T\alpha] dP}$$

## EFFETTI DI T, P e V SU U, H e S?

EFFETTO TEMPERATURA è sempre importante per qualunque tipo di sostanza e in qualunque condizione essa si trovi (gas reali o ideali, liquidi o solidi).

## EFFETTO PRESSIONE

su U e H: per i gas ideali è nullo

- per i gas reali è moderato, può essere trascurabile per piccole variazioni di pressione
- nei liquidi è trascurabile a meno che  $\Delta P > 50$  bar
- nei solidi è trascurabile a meno che  $\Delta P > 100$  bar

su S: • per liquidi e solidi valgono le condizioni precedenti.

- per i gas, sia reali che ideali, è importante.

## EFFETTO VOLUME

- per i gas ideali è nullo
- per i gas reali è moderato
- per i solidi è importante
- per i liquidi è importante.

## L'EFFETTO DI JOULE-THOMSON E CAPACITÀ TERMICHE

$$M_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{C_p} V [1 - \alpha T]$$

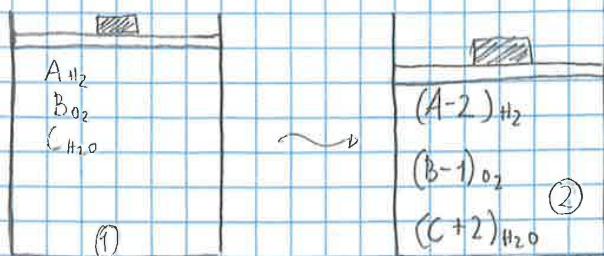
$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\alpha}{K} T - \rho \frac{\partial P}{\partial T} \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P =$$

$$= \left[ \frac{\alpha}{K} \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha T}{K} \cdot \alpha V = \frac{\alpha^2 T V}{K}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{\alpha^2 T}{K} V_m$$

- Per i solidi  $C_v = C_p$ , per i liquidi possono essere diversi.

Riassumiamo ora le seguenti trasformazioni irreversibili:



e, quindi, avremo:

$$dU = dq - d\epsilon$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdT} + VdP - \cancel{TS} - SdT = \\ = VdP - SdT$$

Ma questo vale per le trasformazioni REVERSIBILI.

Quindi facciamo in modo che avvenga, in un sistema aperto, la stessa trasformazione però in modo REVERSIBILE; Facciamo in modo di non far avvenire le reazioni; come:

- 1) Rimuoviamo da ① 2 moli di  $\text{H}_2$
- 2) Aggiungiamo in ② 2 moli di  $\text{H}_2\text{O}$
- 3) Rimuoviamo da ① 1 molo di  $\text{O}_2$

Così facendo poniamo utilizzare le relazioni per le condizioni di reversibilità.

Altre al  $dG$ , dobbiamo ricavare le altre funzioni di stato:

$$dH = dG + TdS + SdT = \cancel{-SdT} + VdP + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 + \dots + TdS + \cancel{SdT} = \\ = TdS + VdP + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 + \dots$$

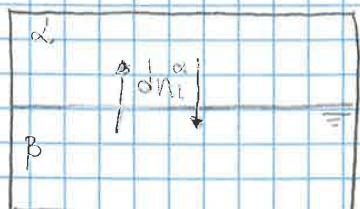
$$dU = d(H - PV) = dH - VdP - PdV = TdS + \cancel{VdP} + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 - \cancel{VdP} - PdV = \\ = TdS - PdV + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 + \dots$$

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - PdV + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 - TdS - SdT = \\ = - PdV - SdT + \mu_1 d\ln_1 + \mu_2 d\ln_2 + \dots$$

Queste sono le equazioni di Gibbs per sistemi aperti (che utilizziamo per sistemi che dove avvengono TRASFORMAZIONI NATURALI IRREVERSIBILI)

## EQUILIBRIO DI FASE

L'equilibrio di fase coinvolge le stesse specie chimiche presenti in fasi diverse. Consideriamo un sistema chiuso che può compiere solo lavoro di volume.



T e P costanti

Per arrivare ad una situazione di equilibrio, avremo uno spontaneo di cambiamento di  $\alpha \rightarrow \beta$  o di  $\beta \rightarrow \alpha$ .

$d\lni^\alpha = d\lni$  (incremento di moli nella fase  $\alpha$ )  
 $d\lni^\beta = -d\lni$  (diminuzione di moli nella fase  $\beta$ )

$$\delta G = \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i - \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i =$$

$$= \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i \rightarrow = 0 \text{ se si arriva all'equilibrio}$$

$\frac{\delta G}{\delta n_i} < 0$  se la reazione continua fino ad arrivare all'equilibrio.

All'equilibrio  $\delta G = 0$ , ma  $\delta n_i \neq 0$ , quindi:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0$$

$$\frac{\delta G}{\delta n_i} = \frac{\delta G}{\delta n_i^\alpha} \cdot \frac{\delta n_i^\alpha}{\delta n_i} = 0$$

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta}$$

CONDIZIONE DI EQUILIBRIO PER  
EQUILIBRIO DI FASE

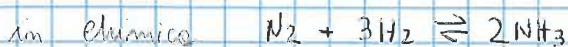
$i = 1, 2, 3, \dots, c$



## EQUILIBRIO DI REAZIONE

Consideriamo lo stesso sistema precedente però monofasico, a T e P costanti.

Le reazioni generalmente si scrivono come  $\sum_i v_i A_i = 0$ , dove  $v$  è indice i coefficienti stocheiometrici e  $A$  i reagenti



$$\Delta m_i = m_i - m_{i,0} = v_i \xi$$

molli molli molli  
generati prodotti iniziali

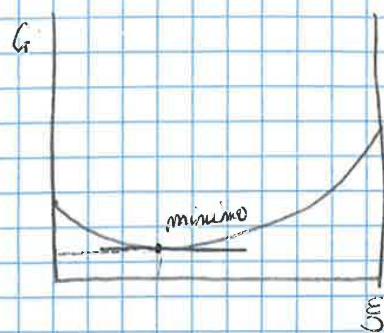
Equazione di avanzamento di una  
reazione  $\xi = \frac{m_i}{v_i}$

(1)

In un certo intervallo dt si avrà che  $d\Delta m_i = dm_i = v_i d\xi$

$$\delta G = \sum_i \mu_i v_i d\xi$$

CONDIZIONE DI MINIMO. (EQUILIBRIO)



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

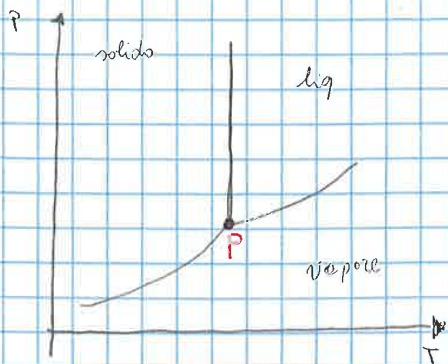
= Per equilibrio di reazione

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

$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i$$

$\rightarrow$  Si chiama onda  $\Delta G$  di  
Reazione  
fond. natura

Se consideriamo un **SISTEMA MONOCOMPONENTE** possiamo far riferimento al diagramma di stato:



Nel punto Triplo P il grado di varianza  $V$  zero:

$$V = C + 2 - \varphi = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

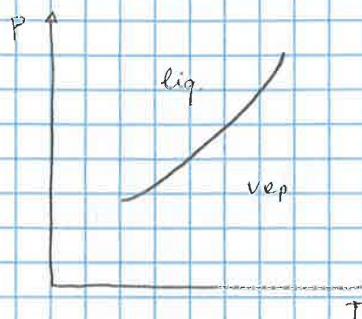
$$\varphi = 1 \quad V = 2$$

$$\varphi = 2 \quad V = 1$$

$$\varphi = 3 \quad V = 0 \quad (\text{PUNTO TRIPLO})$$

Il grado di varianza  $V$  indica il numero di variabili che servono per determinare tutte le altre.

Se ora consideriamo solo le parti dentro del grafico avremo:



Sulla linea di grafico vorrei:

$$\mu^e = \mu^v$$

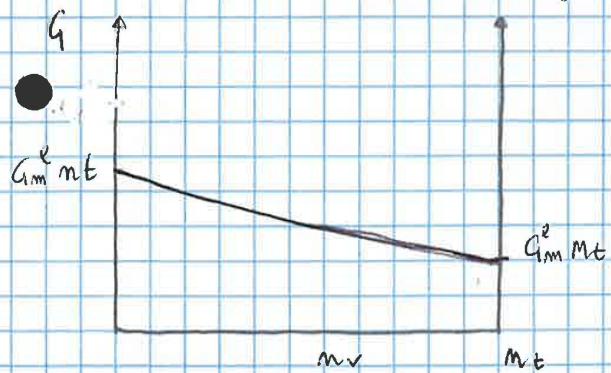
$$G_m^e = G_m^v \quad \Delta G_m = 0$$

è quindi, è una situazione di equilibrio.

Al di sopra e al di sotto non ci sarà equilibrio perché in corrispondenze di  $T$  elevate  $\Delta G < 0$  quindi corrisponde alla fase vapore, la fase liquido avrà un  $\Delta G_m > 0$  quindi meno stabile.

La linea di curva corrisponde alla Tensione del vapore.

Se ora grafichiamo l'Energia libera in funzione delle moli avremo:



Se  $G_m^e > G_m^v$  il sistema si trasforma tutto in vapore, tutte le moli di liquido evaporano poiché  $G$  raggiunge il suo valore minimo

Se, invece,  $G_m^e < G_m^v$  allora al  $G_m^e$  non già al suo minimo valore, quindi il sistema è instabile così.

Per avere entrambe le fasi le linee di grafico deve essere orizzontale.

$$\Delta G_m = G_m^e - G_m^v = 0$$

$$\Delta G_m < 0 \Rightarrow \text{vapore}$$

$$\Delta G_m > 0 \Rightarrow \text{liquido.}$$

Se consideriamo transizioni fra fasi non ionizzate o fra fasi cristalline, dobbiamo tener conto del fatto che la temperatura varia pochissimo quindi poniamo considerarla costante e, di conseguenza, anche  $\Delta H_{tr}$  è costante.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \cdot \frac{1}{T}$$

$$dP = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \cdot \frac{1}{T} dT$$

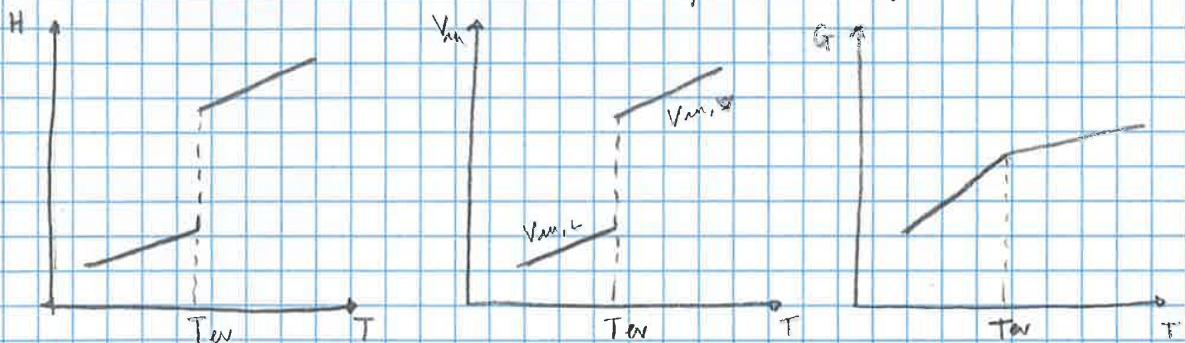
$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**STATO METASTABILE:** Condizione alle quale risulta la  $T$  di transizione, la transizione non avviene poiché non si raggiunge la minima energia possibile pur forte avvenire.

### TRANSIZIONE DEL PRIMO ORDINE

- $\Delta H$  e  $\Delta V$  sono diverse da zero.

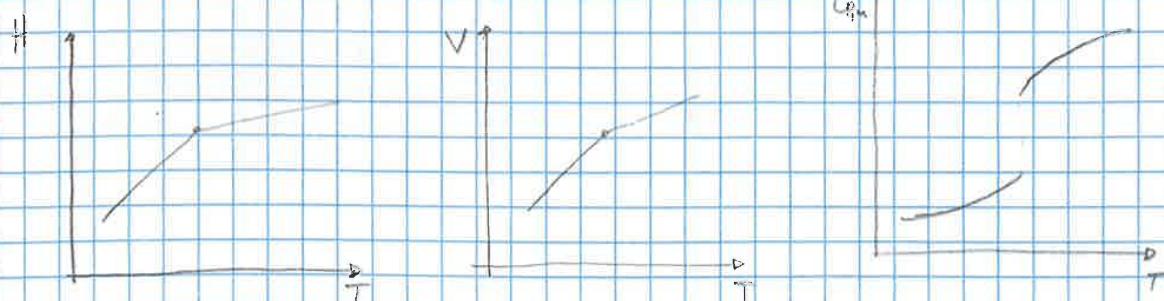
Se consideriamo una transizione liquido  $\rightarrow$  vapore:



Energie libere di Gibbs continue, ma non le derivate

### TRANSIZIONI DEL SECONDO ORDINE

- $\Delta H$  e  $\Delta V$  sono nulli.



G continue

dG continue

d^2G discontinue

## EQUAZIONE DEL VIRIALE

$$PV = RT \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right)$$

I coefficienti  $B$ ,  $C$ ,  $D$  sono solo funzioni della Temperatura e sono stati trovati sperimentalmente.

I contenuti dei coefficienti indicano diversi fattori;  $B(T)$  è l'interazione fra molecole (2 molecole),  $C$  interazioni fra trene di molecole, e così via...

Per bene  $P$  il termine aggiuntivo può essere anche trascurato, ma per altre  $P$  no.

## EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

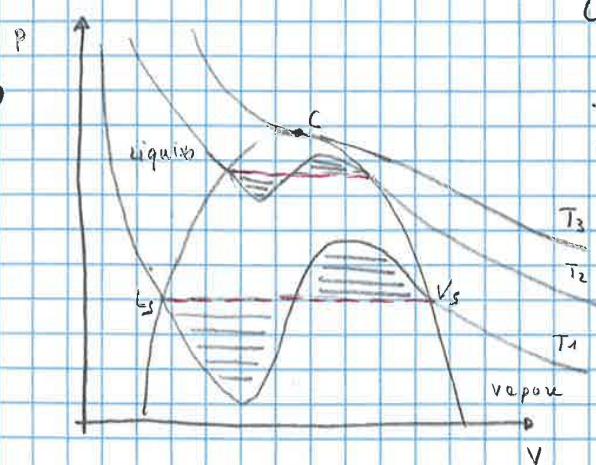
$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

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

È l'equazione che tiene conto del fatto che esistono gas reali, poiché apposta delle modifiche con due diversi fattori:

- $\frac{a}{V_m^2}$  ci dice che le forze fra le molecole non sono nulle
- $(V_m - b)$  ci dice che le particelle non sono punti fermi ma che hanno una misura precisa;  $b$  il volume è proprio il volume delle particelle e  $(V_m - b)$  è il volume che queste prendono usare per muoversi che è minore rispetto a quello di un gas ideale.

Un gas reale può condensare se viene compreso con una certa pressione  $P$ .



Come notiamo, nelle zone bifase c'è una interazione diversa da quella dei gas reali.

Teoricamente i gas reali dovrebbero seguire questo andamento, in realtà si comportano con comportamento detto dalla linea orizzontale.

Sostituendo quest'ultima in una delle condizioni (2) o (3) troviamo  $T_c$ :

$$\frac{R T_c}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3}$$

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

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

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

Sostituendo ora  $T_c$  e  $V_{m,c}$  nulle (3) troviamo  $P_c$ :

$$P_c = \frac{R \cdot \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{\frac{8}{27} \frac{a}{b}}{2b} - \frac{a}{9b^2} =$$

$$= \frac{8}{27} \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a - 3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

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

Se invece dovranno trovare  $a$  e  $b$  conoscendo  $P_c$ ,  $V_{m,c}$  e  $T_c$  allora utilizzeremo solo le equazioni  $T_c$  e  $P_c$  (poiché  $V_{m,c}$  è approssimata)

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

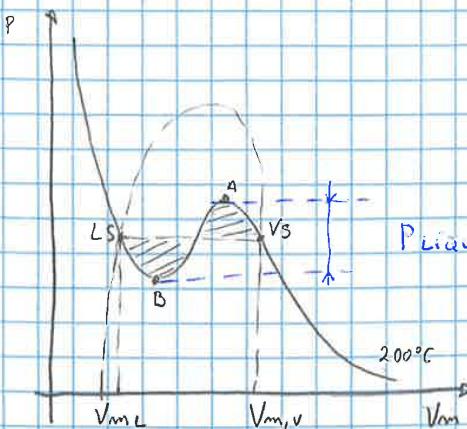
$$b = \frac{T_c R}{P_c 8}$$

Per a sostituiamo b in  $T_c$  o  $P_c$

$$T_c = \frac{8a}{27R \left( \frac{R T_c}{8 P_c} \right)} = \frac{64a P_c}{27 R^2 b T_c}$$

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

## EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE



Più avanti compare in questo intervallo

$$\mu_{\text{v}} = \mu_{\text{l}}$$

$$G_{m,v} = G_{m,l}$$

$$A_{m,v} + P V_{m,v} = A_{m,l} + P V_{m,l}$$

$$P (V_{m,v} - V_{m,l}) = (A_{m,l} - A_{m,v})$$

$$P (V_{m,v} - V_{m,l}) = - (A_{m,v} - A_{m,l})$$

Sappiamo che  $dA_m = - S_m \frac{dP}{dT} - P dV_m$ , allora:

$$d(A_{m,v} - A_{m,l}) = - P dV_m$$

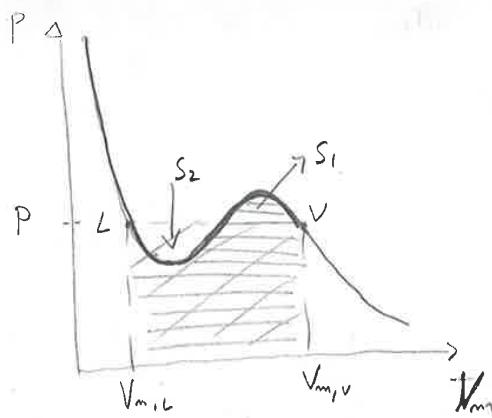
$$A_{m,v} - A_{m,l} = - \int_L^V P dV_m$$

E, quindi, aviamo:

$$P (V_{m,v} - V_{m,l}) = \int_{V_m,l}^{V_m,v} P dV_m$$

Dove  $P$  è l'equazione di stato

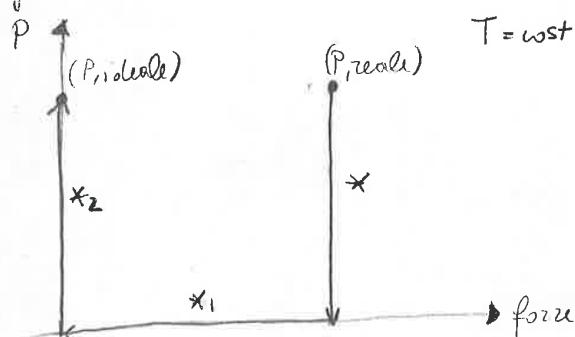
I tratti VSA e LSB sono zone METASTABILI



### FUNZIONI RESIDUE / SPOSTAMENTO DELL'IDEALITÀ

$$H_m(T, P) - H_m^{ig}(T, P)$$

↓  
gas reale.      ↓      entalpia se il gas fosse ideale alla stessa temperatura



$$H_m(T, P) - H_m^{ig}(P, T) = H_m(T, P) - H_m(T, 0) + H_m(T, 0) - H_m^{ig}(T, 0) + H_m^{ig}(0, T) - H_m^{ig}(P, T)$$

\*<sub>2</sub> = 0 Per i gas ideali H dipende da  $\Delta T$  ma  $T = \text{cost}$   $\Rightarrow \Delta T = 0$

\*<sub>1</sub> = 0 Per tutte le sostanze in cui  $P \rightarrow 0$  le componenti sono gas perfetti anche se le forze intermolecolari non sono nulle.

$$\delta H = C_p dT + \left[ V_m + \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$= H_m(T, P) - H_m(T, 0) = \int_{P \rightarrow 0}^P \delta H = \int_{P \rightarrow 0}^P \left[ V_m - T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

↑  
sostituendo l'eq. di stato  
volumetrico adiabatico  
l'integrale -

Quanto è stato risolto con un diagramma;

$$\frac{H^{ig} - H}{T_C}$$

$CCl_2F_2$  a  $20,67 \text{ bar}$   
 $366,5 \text{ K}$

$V_m = ?$

$T_c = 385,0 \text{ K}$

$P_c = 41,4 \text{ bar}$

$\omega = 0,204$

a) gas perfetto

b) stati corrispondenti a 2 parametri

c) Van der Waals.

§) SRK

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{20,67 \text{ bar}}{41,4 \text{ bar}} = 0,499$$

$$\Rightarrow Z = 0,495$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{366,5}{385,0} = 0,952$$

(b) stati corrisp.

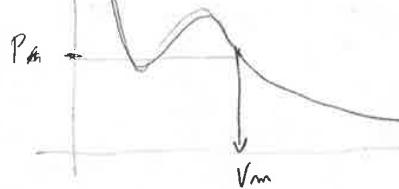
$$Z = \frac{P V_m}{R T} \quad V_m = \frac{Z R T}{P} =$$

$$= 1,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} = 1,044 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} = 9,66 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$(c) \left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R T$$



$$V_m = 1,18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$P = \frac{R T}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} \quad \text{torniamo qui a metà}$$

$$(d) \quad P V_m = R T \quad V_m = \frac{R T}{P} = \frac{8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{K}}{\text{mol}} \cdot 366,5 \text{ K}}{20,67 \cdot 10^3 \text{ Pa}} = 0,15 \text{ e}$$

$$a = 1,078 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = 6,699 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$f = 0,794$$

$$V_m = 1,13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

(SRK)

$$P = \frac{R T}{(V_m, c - b)} - \frac{a}{V_{m,c}^2 + b V_{m,c}}$$

$$a = 1,078 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

## PROPRIETÀ TERMODINAMICHE

Supponiamo di avere un sistema con un'unica sostanza a  $P = \text{cost.}$   
Supponiamo che questa libbi compiuta una trasformazione da  $T_1 \rightarrow T_2$ .  
Quindi, il calore sono:

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

In tabella:  $T_{\text{ref}} \leftrightarrow H_{\text{ref}}$   $H(T) = H_{\text{ref}} + C_p(T - T_{\text{ref}})$

Supponiamo, ora, di avere due sostanze a e b:

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

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

e il calore di reazione sono:

$$q_p = \Delta H^a + \Delta H^b = H_{\text{ref}}^a + C_p^a(T^a - T_{\text{ref}}^a) + H_{\text{ref}}^b + C_p^b(T^b - T_{\text{ref}}^b) - H_{\text{ref}}^a + C_p^a(T^a - T_{\text{ref}}^a) - H_{\text{ref}}^b + C_p^b(T^b - T_{\text{ref}}^b) =$$

*Nota che se non vi è indicato gli stati di riferimento di elidono.*

$$= C_p^a(T_2 - T_1) + C_p^b(T_2 - T_1)$$

SE, INVECE, AVVIENE UNA REAZIONE:

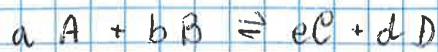
Consideriamo le reazioni seguenti:



il calore  $q_p$  di reazione sono:

$$q_p = \Delta H = H_{\text{fin}} - H_{\text{in}} = 2 H_{\text{m, H}_2\text{O}} - 2 H_{\text{m, H}_2} - H_{\text{m, O}_2} = -480 \text{ kJ}$$

Quindi, generalizzando per le reazioni:



$$q_p = \Delta H = H_{\text{m, fin}} - H_{\text{m, in}} = -c H_{\text{m, C}} + d H_{\text{m, D}} - a H_{\text{m, A}} - b H_{\text{m, B}}$$

Per una sostanza PURA, lo **STATO STANDARD** è lo stato termodinamico al quale la molte sostanza si trova alla temperatura  $T$  (di interesse) e a  $P^0 = 1 \text{ bar}$  e se si tratta di un gas, deve avere comportamento ideale.

Ad esempio:

$V_{\text{m}, T}^0$  (è il volume molare a  $P^0 = 1 \text{ bar}$  e  $T$  di interesse)

$V_{\text{m}, 298}^0$  (è il volume molare a  $P^0 = 1 \text{ bar}$  e  $T = 298 \text{ K}$ )

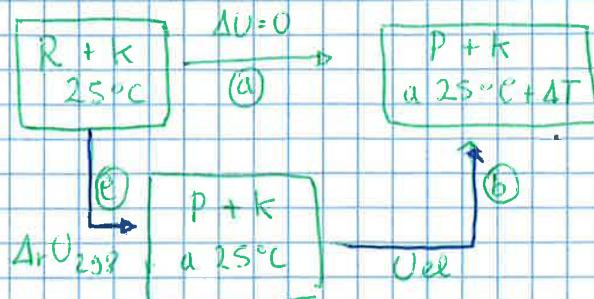
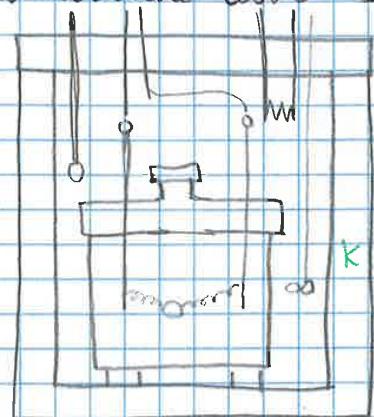
## IL CALORIMETRO

Il calorimetro è utile per trovare empiricamente il  $\Delta H$  delle reazioni chimiche che è un solo di formazione.

Una delle più utilizzate è la reazione di combustione, ma anche altre. Il calorimetro è utile anche per trovare i valori delle capacità termiche delle sostanze.

Le reazioni che coinvolgono dei gas sono studiate mantenendo il volume costante, le altre sono studiate mantenendo le pressioni costanti.

L'ENTALPIA STANDARO DI COMBUSTIONE  $\Delta cH^\circ$  di una sostanza è il  $\Delta H^\circ$  per una reazione dove 1 mole di sostanza è bruciata con  $O_2$ .



Consideriamo l'intera bomba calorimetrica come il nostro sistema. Essendo adiabatico e a volume costante allora:

$$q - l = \Delta U$$

$$\Delta U = 0$$

$$U_f - U_{in} = 0$$

Se noi considereremo la trasformazione (a) dove  $\Delta U = 0$ , non potremo ricevere il  $\Delta p$  poiché non avremo detto a sufficienza se consideriamo questo come termo dinamico.

Se invece, consideriamo un diverso comune (b)  $\rightarrow$  (b) allora potremo trovare  $\Delta rU_{298}$ . In tutti, prima facciamo avvenire la reazione e poi le portiamo alle Temperature pari a 25°C + AT alle quali i prodotti sono più stabili.

Quindi  $U_b = U_{el} = V \cdot I t$  dove  $V$  è il voltaggio,  $I$  intensità di corrente e  $t$  il tempo.

$$U_a = U_b + U_c$$

$$0 = U_b + \Delta rU_{298}$$

$$0 = U_{el} + \Delta rU_{298}$$

$$\Delta rU_{298} = - U_{el} = - V I t$$

$$\Delta rU_{298} = - \frac{V}{(k+1)} \cdot I t \quad \text{e poniamo quindi trovare } \Delta p.$$

## TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La II legge della termodinamica ci dice che minimizzare i cambiamenti di entropia non è il valore assolto.

Consideriamo l'entropia di un elemento nel suo stato di riferimento e nel suo stato stabile (Condensato o liquido) a  $P=1$  bar e  $T \rightarrow 0$  K. Decidiamo arbitrariamente che l'entropia molare di ogni elemento in questo stato sia uguale a zero.

$$S_{m,0}^{\circ} = \lim_{T \rightarrow 0} S_{m,T}^{\circ} = 0 \quad *$$

Per trovare  $S_{m,T}^{\circ}$  usiamo \* e, anche,  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ .

Per trovare  $S_{m,T}^{\circ}$  di un composto dobbiamo conoscere  $\Delta H$  e  $\Delta U$  come  $q_p$  e  $q_v$ . Però  $\Delta S = \frac{q_v}{T}$  a  $T = \text{costante}$ . Ma una reazione chimica è irreversibile quindi non  $T$  è facile trovare  $\Delta S$ .

La soluzione del problema è data dal III PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Richards valutò  $\Delta G^{\circ}$  come funzione della temperatura per molte reazioni chimiche, ricavandolo reversibilmente dalle celle elettrochimiche. Nernst, con il risultato di Richards indicò come in un grafico  $\Delta G^{\circ}/T$  la curva per una reazione va a 0 come  $T$  va alla temperatura assoluta. E portando chi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\text{Ma noi sappiamo che } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \text{ Guinoli, } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (H_2 - G_1)}{\partial T} \right)_p = \\ = \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p = -\Delta S = -S_1 + S_2$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Nernst credeva che fosse valido per ogni processo. Un esperimento successivo dimostrò che è valido solo per processi che hanno equilibri interni.

Il PRINCIPIO dice: Per ogni processo exoterico che riguarda solo sostanze con equilibri interni, l'entropia va a zero quando  $T$  va a zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

## ENTROPIA STANDARD DI REAZIONE

Per una reazione chimica avremo che:

$$\Delta S_f^\circ = \sum_i v_i S_m^\circ, r, i$$

Ed ogni  $S_m^\circ, r, i$  è calcolata e riportata in tabella per  $T=298\text{ K}$ .

## ENERGIA LIBERA DI GIBBS STANDARD DI REAZIONE

Per ogni reazione:

$$\Delta G_f^\circ = \sum_i v_i G_m^\circ, r, i$$

Che vale anche per le reazioni di formazione.

Anche conoscendo  $\Delta_f H_f^\circ$  e  $S_m^\circ, r$  si avrà che:

$$\Delta_f G_f^\circ = \Delta_f H_f^\circ - T \Delta_f S_m^\circ, r.$$

## REAZIONI DI EQUILIBRIO TRA GAS IDEALI

Consideriamo la generica reazione in fase gassosa:



All'equilibrio sappiamo che:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0$$

$$c\mu_c + d\mu_d - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

$$c\left(\mu_c^0 + RT \ln \frac{P_c}{P_0}\right) + d\left(\mu_d^0 + RT \ln \frac{P_d}{P_0}\right) - a\left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_0}\right) - b\left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P_0}\right) = 0$$

$$c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \left[ \ln \left( \frac{P_c}{P_0} \right)^c + \ln \left( \frac{P_d}{P_0} \right)^d - \ln \left( \frac{P_A}{P_0} \right)^a - \ln \left( \frac{P_B}{P_0} \right)^b \right]$$

$$c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln \frac{\left( \frac{P_c}{P_0} \right)^c \left( \frac{P_d}{P_0} \right)^d}{\left( \frac{P_A}{P_0} \right)^a \left( \frac{P_B}{P_0} \right)^b}$$

Consideriamo che:

$$c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \sum_i v_i \mu_i^0 = \sum_i v_i G_m^0 \tau_i = \Delta r G_T^0$$

$$\frac{\left( \frac{P_c}{P_0} \right)^c \left( \frac{P_d}{P_0} \right)^d}{\left( \frac{P_A}{P_0} \right)^a \left( \frac{P_B}{P_0} \right)^b} = k_p^0 \quad P_0 = 1 \text{ bar.}$$

Avremo che:

$$\Delta r G_T^0 = -RT \ln k_p^0$$

$$k_p^0 = \prod_i \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{v_i}$$

$$k_p^0 = e^{-\frac{\Delta r G_T^0}{RT}}$$

$k_p^0$  dipende solo da  $T$

## EQUAZIONE DI VAN'T HOFF

La  $K_p^\circ$  di equilibrio dei gas ideali è una funzione della Temperatura.

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

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

Conosceremo che  $\Delta_r G_T^\circ = \sum_i v_i (G_m^\circ, T, i)$ , allora:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^\circ) &= \frac{d}{dT} \left( \sum_i v_i G_m^\circ, T, i \right) = \sum_i v_i \frac{d}{dT} G_m^\circ, T, i = \sum_i v_i (-S_m^\circ, T, i) = \\ &= - \sum_i v_i S_m^\circ, T, i = -\Delta_r S_T^\circ \end{aligned}$$

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

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = \frac{\Delta_r S_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = T \frac{\Delta_r S_T^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = \frac{T \Delta_r S_T^\circ + \Delta_r G_T^\circ}{RT^2} = \frac{T \Delta_r S_T^\circ + \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ}{RT^2}$$

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

$$\boxed{\int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{dT} \ln K_p^\circ \rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT}$$

EQUAZIONE DI  
VAN'T HOFF

$$\text{Considerando} \quad \frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H_T^\circ > 0 \Rightarrow K_p^\circ$  cresce al crescere di  $T$ , reazione spontanea a destra.

$\Delta_r H_T^\circ < 0 \Rightarrow K_p^\circ$  cresce al diminuire di  $T$ , reazione spontanea a sinistra.



① ②

$$T = 25^\circ C$$

$$P = 2,028 \text{ bar}$$

$$V_1 = 1$$

$$V_2 = 2$$

$$n_{1,0} = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_{2,0} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta_f G_{258,1}^\circ = 97,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G_{258,2}^\circ = 51,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G_{258}^\circ = 2 \Delta_f G_{258,2}^\circ - 1 \Delta_f G_{258,1}^\circ = 2 \cdot (51,31 \text{ kJ/mol}) - 1 (97,89 \text{ kJ/mol}) = \\ = 4,73 \text{ kJ/mol}$$

$$k_p^\circ(258) = e^{-\frac{\Delta_r G_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{4,73 \text{ kJ/mol}}{\frac{8,314 \text{ kJ}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}}} = 0,148$$

$$k_p^\circ = \frac{(P_2/P^\circ)^2}{(P_1/P^\circ)}$$

$$m_1 = m_{1,0} + V_1 \xi = 0,3 \text{ mol} - 1 \xi = 0,3 - \xi$$

$$m_2 = m_{2,0} + V_2 \xi = 0,5 \text{ mol} - 2 \xi = 0,5 - 2 \xi$$

$$m = m_1 + m_2 = 0,3 - \xi + 0,5 - 2 \xi = 0,8 + \xi$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi}$$

$$x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 + \xi}$$

$$P_1 = x_1 P = \frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi} \cdot P$$

$$P_2 = x_2 \cdot P = \frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 + \xi} \cdot P$$

$$K_p^\circ = \frac{\left(\frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 + \xi}\right) \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi}\right) \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)} = \frac{\left(\frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 + \xi}\right)^2}{\left(\frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi}\right)} \cdot \frac{P}{P^\circ} = \frac{\left(\frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 + \xi}\right)^2}{\left(\frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi}\right)} \cdot \frac{P}{P^\circ}$$

Sostituendo  $K_p^\circ$  e le  $P, P^\circ$  si ha un'eq. di II grado e abbiamo

$$\xi_1 = \xi_2 \text{ diverse.}$$

$$\xi_1 = -0,329$$

$$\xi_2 = -0,176$$

giusto: sostituendo  $\xi_1$  in  $m_2$  verrà negativo quindi mangiato.

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

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

## EFFETTO AGGIUNTA INERTI

3/4

- azione a  $P = \text{costante}$ 

$$\begin{array}{l} \text{inizio} \quad \text{og} \quad \text{Rag} \\ \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (1)} \quad 1 \quad 1-\xi \quad \frac{1-\xi}{5+\xi} \end{array}$$

$$\text{NO}_2 \text{ (2)} \quad 0 \quad 2\xi \quad \frac{2\xi}{5+\xi}$$

$$\text{N}_2 \text{ (3)} \quad 4 \quad 9 \quad \text{(Diluizione con l'Inerte)}$$

$$\text{Totali} \quad 5+\xi$$

$$P_2 = P \cdot \frac{1-\xi}{5+\xi}$$

$$P_2 = P \cdot \frac{2\xi}{5+\xi}$$

$$K_p^o = \frac{\left(\frac{P_2}{P^o}\right)^2}{\left(\frac{P_1}{P^o}\right)} = \frac{\left(\frac{P}{P^o}\right) \left(\frac{2\xi}{5+\xi}\right)^2}{\left(\frac{P}{P^o}\right) \left(\frac{1-\xi}{5+\xi}\right)} = \frac{4\xi^2}{(5+\xi)(1-\xi)} \cdot \frac{P}{P^o}$$

$$\xi = -2 \pm \sqrt{4 + 5 \left( \frac{4P}{K_p^o P^o} - 1 \right)} \quad \begin{cases} \xi_1 = - \\ \xi_2 = + 0,357 \end{cases}$$

Con l'Inerte  $\xi$  aumenta, quindi, la reazione è favorita verso i Prodotti. L'Inerte agisce sulle  $P_i$  facendole abbassare notevolmente, quindi abbassa la pressione del sistema (dove la reazione è favorita verso i Prodotti, veoi EFFETTO)

- a  $V = \text{cost}$ .In pratica non cambia nulla, le  $P_i$  si mantengono,  $P_{\text{tot}}$  cambia.  $\Rightarrow 0$ ⇒ NESSUN EFFETTO- azione della Temperatura (fa variare  $\ln K_p^o$ )

$$\frac{d \ln K_p^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

• caso  $\Delta_r H^o > 0$  (endotermica)  
aumenta  $T \Rightarrow K_p^o$  cresce reazione si sposta verso i Prodotti

• caso  $\Delta_r H^o < 0$  (esotermica)  
diminuisce  $T \Rightarrow K_p^o$  decresce reazione si sposta verso i Reagenti.

Un sistema all'equilibrio risponde ad una variazione di  $T_0^P$  in modo da opporsi alla variazione impresa.

## FINE GAS IDEALI

### ESERCIZIO

2/4

Tensione di vapore  $H_2O$  a  $90^\circ C$  = ?

$$P = 1 \text{ atm} \quad T_{cb} = 100^\circ C \quad \Delta H_{m, ev} = 40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

P

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{m, ev}}{RT^2} \quad \text{CLAUSIUS-CLAPEYRON}$$

$$\left| \frac{P(T_2)}{P(T_1)} \right| = \int_{90^\circ C}^{100^\circ C} \frac{\Delta H_{m, ev}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_v(T_2)}{P_v(T_1)} = \dots + \frac{\Delta H_{m, ev}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{P_v(T_2)}{P_v(T_1)} = e^{\frac{\Delta H_{m, ev}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\frac{P_v(T_2)}{P_v(T_1)} = e^{0,37}$$

$$P_v(T_2) = e^{0,37} \quad P_v(T_1) = 1,45 \cdot 1 \text{ atm} = 1,45 \text{ atm}$$

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

Definiamo  
rispetto a  
 $\frac{\partial}{\partial x_i}$

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

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

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

Imponendo  $\frac{\partial f(ax_1, ax_2, \dots, ax_k)}{\partial x_i} = g_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$

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

$$g_i(x_1, x_2, \dots, x_k) = \bar{g} \cdot g(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

II PROPRIETÀ

## QUANTITÀ PARZIALI

Consideriamo un insieme di più sostanze  $i$  misurate.

$$\text{Definiamo } \bar{Y}_i \text{ (GRANDEZZA PARZIALE MOLARE)} = \left( \frac{\partial Y}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_1, \dots, m_k}$$

dove  $Y = Y(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k)$

esempio:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_1, \dots, m_k}$$

Generalmente le grandezze parziali molari si usano per sistemi miscelati.

$$Y(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k) = \sum_{i=1}^k m_i \bar{Y}_i (T, P, m_1, m_2, \dots, m_k)$$

$$Y_i^* = m_i \bar{Y}_{m,i} \text{ Proprietà sostanze pure}$$

$$Y^* = \sum_{i=1}^k m_i Y_{m,i}^* \text{ Proprietà sistema non miscelato}$$

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

$$\Delta Y_{\text{mix}} = Y - Y^* = \sum_{i=1}^k m_i (Y - Y^*) \text{ Scarto delle grandezze dopo la miscelazione.}$$

soluzione di  $k$  componenti (proprietà extensive senza una funzione di un certo numero di variabili)  $U = U(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k)$ ; generalizzando:

$$Y(P, T, m_1, m_2, \dots, m_k)$$

$$U(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k) \neq m_1 U_{1,m}^*(P, T) + m_2 U_{2,m}^*(P, T) + \dots + m_k U_{k,m}^*(P, T)$$

c'è un effetto dovuto alla miscelazione. Quindi si usano le proprietà parziali:

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

$$\text{Allora: } U(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k) = m_1 \bar{U}_1(T, P, x_1, \dots, x_{k-1}) + \\ + m_2 \bar{U}_2(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{k-1}) + \dots$$

$U^*$  per i sistemi segregati

$\bar{U}$  per i sistemi miscelati

$$\Delta_{\max} U = U - U^* = \sum_{i=1}^k m_i (\bar{U}_i - U_{m,i}^*)$$

Tutte le relazioni trovate per le soluzioni ~~per~~ per trovare quelle delle grandezze parziali:

$$G = H - TS$$

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

$$\left[ \bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad \mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \right]$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} = -S \quad \left[ \left( \frac{\partial}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i} \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} \right]_{P, T, m_j \neq i} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{P, m_j \neq i} \right]_{P, T, m_j \neq i} = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, m_i}$$

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

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, m_j} = -\bar{S}_i$$

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, m_j} = \bar{V}_i$$

Importanti perché se conosciamo  $\mu_i(P, T, m_1, m_2, \dots, m_k)$ , poniamo trovare le altre grandezze.

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P \bar{V}_i$$

Consideriamo una soluzione di  $k$  componenti;

$$U = U(P, T, m_1, m_2, \dots, m_k)$$

$$U^*(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k) \neq m_1 U_{1,m}^*(P, T) + m_2 U_{2,m}^*(P, T) + \dots + m_k U_{k,m}^*(P, T)$$

è un effetto dovuto alle interazioni.

$$Y_i = \left( \frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i}, \text{ allora } U(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k) = m_1 \bar{U}_1(T, P, x_1, x_2, \dots) + m_2 \bar{U}_2(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

$$\Delta_{\text{max}} U = U - U^* = \sum_{i=1}^k m_i (\bar{U}_i - U_{m_i}^*)$$

Tutte le relazioni trovate per le soluzioni saranno più facili quelle delle grandezze parate.

$$G = H - TS$$

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

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

34

$$\Delta_{\max} S = S - S_{m,i}^* = \sum_{i=1}^k m_i (\bar{S}_i - S_{m,i}^*) = \sum_{i=1}^k m_i (S_{m,i}^* - R \ln x_i - S_{m,i}^*) =$$

$$= -R \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i$$

$$-\bar{S}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, M_j} = \left( \frac{\partial G_{m,i}^*}{\partial T} \right)_{P, M_j} + \left( \frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_i) \right)_{P, M_j} = -S_{m,i}^* + R \ln x_i$$

$$\bar{S}_i = S_{m,i}^* - R \ln x_i$$

$$\Delta_{\max} S = -R \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i$$

$\alpha, T, P$  costanti

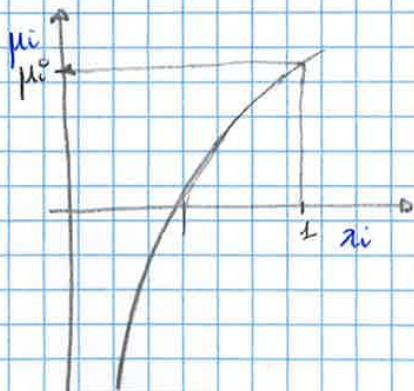
$x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0$

$\Delta_{\max} S > 0$   
sempre!

Quindi, per le soluzioni ideali:

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

e per  $x_i \rightarrow 0$   $\mu_i \rightarrow -\infty$



per  $x_i \rightarrow 0$   $\mu_i \rightarrow \mu_i^*$

all'aumentare di  $x_i$  anche  $\mu_i$  aumenta

Per una soluzione ideale di due componenti, abbiamo scritto che:

$$\Delta_{\max} G = RT \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\max} S = -R \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i$$

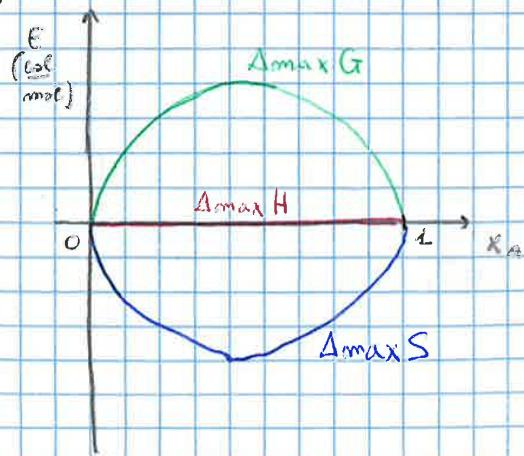
$$\Delta_{\max} H = \Delta_{\max} G + P \Delta_{\max} V \Rightarrow \Delta_{\max} V = 0$$

$$\Delta_{\max} G = \Delta_{\max} H - T \Delta_{\max} S$$

Consideriamo A e B:

$$\Delta_{\max} G = RT ( \alpha_A \ln x_A + \alpha_B \ln x_B )$$

$$\Delta_{\max} S = -S ( \alpha_A \ln x_A + \alpha_B \ln x_B )$$



$$\frac{P_i}{P_{Vi}} = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{Vi}}^P V^*_{m,i} dP \right\} + \exp \left\{ \ln x_i \right\}$$

$$\frac{P_i}{P_{Vi}} = x_i \cdot \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{Vi}}^P V^*_{m,i} dP \right\}$$

$$\exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{Vi}}^P V^*_{m,i} dP \right\} = 1 \quad \text{se le pressioni sono prossime a quelle di saturazione}$$

$$\frac{P_i}{P_{Vi}} = x_i$$

LEGGE DI  
RAOULT

convenzioni:

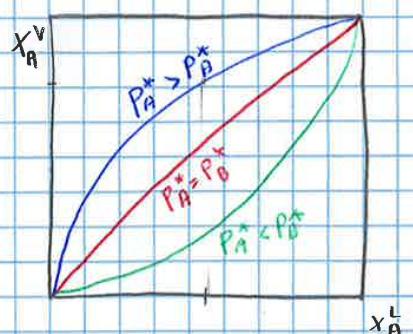
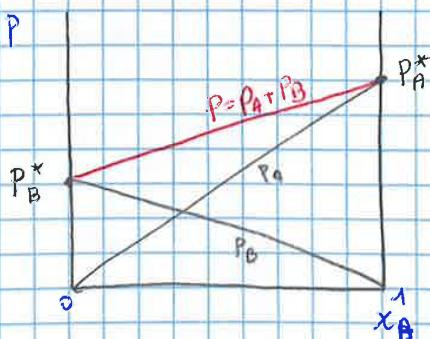
vapore:  $y_1, y_2, y_3, \dots$

liquido:  $x_1, x_2, \dots$

$$\boxed{P_i = y_i P}$$

$$y_i P = x_i P_{Vi}(T)$$

EQUILIBRIO LIQ-VAP  
NEI SISTEMI IDEALI  
A BASSA PRESSIONE

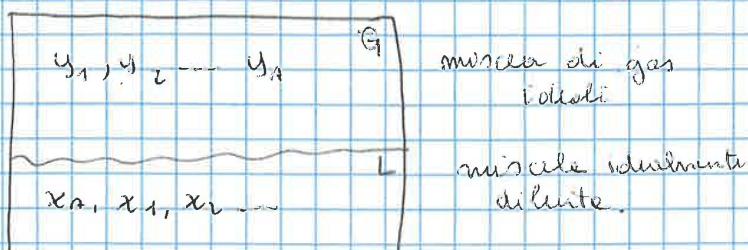


Se  $P_A^* > P_B^*$  la fase vapore è più ricca di componente A

Se  $P_A^* < P_B^*$  la fase vapore è più ricca di componente B.

## EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS CON MID

Consideriamo un sistema chiuso così composto:



- (A) solvente
- (I) soluti
- $i = 1, 2, \dots$

$$\mu_{G,i}^{\circ} = \mu_{L,i}$$

EQUILIBRIO

$$\mu_{G,i}^{\circ}(T) = RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}} = \mu_{L,i}^{\circ}(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\frac{\mu_{G,i}^{\circ}(T) - \mu_{L,i}^{\circ}(T, P)}{RT} + \frac{RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}}{RT} = \frac{RT \ln x_i}{RT}$$

$$\exp \left\{ \frac{\mu_{G,i}^{\circ}(T) - \mu_{L,i}^{\circ}(T, P)}{RT} \right\} + \exp \left\{ \ln \frac{p_i}{p^{\circ}} \right\} = \exp \left\{ \ln x_i \right\}$$

$$\exp \left\{ \frac{\mu_{G,i}^{\circ}(T) - \mu_{L,i}^{\circ}(T, P)}{RT} \right\} \cdot p_i = p^{\circ} x_i$$

$$p_i = \exp \left\{ \frac{\mu_{G,i}^{\circ} - \mu_{L,i}^{\circ}}{RT} \right\} p^{\circ} x_i$$

$$\exp \left\{ \frac{\mu_{G,i}^{\circ} - \mu_{L,i}^{\circ}}{RT} \right\} = k_i(T, P) \quad \text{COSTANTE DI HENRY}$$

$k_i(T, P) \approx k_i(T)$  e primi i momenti la  $k_i$  dipende solo dalla  $T$ , dopi i 100 bar inizia l'effetto della  $P$

$p_i = k_i(T) \cdot x_i$

LE GGE DI  
HENRY

Le Legge di Henry vale per sostanze che non sono forti oppure che non reagiscono completamente.

## SOLUZIONI NON IDEALI (SOLUZIONI SEMPLICI)

Le soluzioni semplici sono formate da sostanze che a P e T delle miscele sono nello stato di aggregazione delle molecole.

Abbiamo detto che per le soluzioni ideali o idealmente diluite:

$$\mu_i^d = \mu_i + RT \ln x_i \quad \text{dove } \mu_i^d \text{ è lo stato standard}$$

Per le soluzioni ideali, invece, si avrà:

$$\mu_i^s = \mu_i + RT \ln a_i \quad \text{dove } \mu_i^s \text{ è lo stato standard} \\ a_i \text{ sono le attività}$$

$$\mu_i - \mu_i^d = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \frac{a_i}{x_i}$$

dove

$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i$$

COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ

$\gamma_i$  rappresenta la differenza di comportamento delle sostanze i dalle soluzioni ideali e quelle reali.

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$\gamma_i > 1$  ideale

$\gamma_i > 1$  deviazione positiva dall'idealità

$\gamma_i < 1$  - deviazione negativa dall'idealità

Quando  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$  CONVENZIONE SIMMETRICA

## ENERGIA LIBERA DI ECESSO

L'energia libera di eccesso è la differenza tra l'energia libera delle soluzioni e l'energia libera di una genetica soluzione ideale.

$$G^e = G - G^d = \sum_{i=1}^N m_i \mu_i - \sum_{i=1}^N m_i \mu_i^d - \sum_{i=1}^N m_i (\mu_i - \mu_i^d)$$

$$= \sum_{i=1}^N m_i (\mu_i^s + RT \ln \frac{a_i}{x_i} - \mu_i^d - RT \ln x_i) = \sum_{i=1}^N m_i \left( RT \ln \frac{\gamma_i x_i}{x_i} \right)$$

$$G^e = \sum_{i=1}^N m_i RT \ln \gamma_i$$

$$\left( \frac{\partial G^e}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_j, \gamma_j} = RT \ln \gamma_i$$

Esistono diversi modelli:

- Margules
- etc...

La condizione diventa quindi:

$$P_{Vi} = \chi_i (P, T, x_1, x_2, \dots) x_i P_{Vi}(T)$$

- Per bove  $P \approx 5/10$
- Fase liquida non ideale
- Fase vapore volo

## EQUAZIONE DI GIBBS-DEHEM

Sappiamo che  $G = G(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k)$ ;

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, m_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, m_j} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T, P, m_j} dm_i = SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i$$

Se  $T = \text{cost}$  e  $P = \text{cost}$  allora:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i$$

Dalla legge di Euler sappiamo che:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i m_i = m_1 \bar{G}_1 + m_2 \bar{G}_2 + \dots + m_k \bar{G}_k = G$$

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i + \sum_{i=1}^k m_i d\mu_i$$

Queste due sono uguali e  $dG$  deve avere  $\mu_i = 0$  e tutta la sommatoria = 0.

Quindi:

$$\begin{cases} dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i \\ \sum_{i=1}^k m_i d\mu_i = 0 \end{cases}$$

Consideriamo una miscela binaria di A e B e sappiamo  $\bar{V}_A (P, T, x_A)$ ;

Quante vale  $\bar{V}_B = ?$

Consideriamo  $P$  e  $T$  costanti  $\Rightarrow \bar{V}_A (x_A)$

$$\frac{m_A}{m_t} d\bar{V}_A (x_A) + \frac{m_B}{m_t} d\bar{V}_B (x_B) = 0$$

$$x_A d\bar{V}_A (x_A) + x_B d\bar{V}_B (x_B) = 0$$