



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

TERMODINAMICA: Studia le relazioni che vi sono tra 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 fase, studiandone le 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.

→ **CHUSO**, 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 materie 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 essere sono costanti in tutto il sistema. P e p sono grandezze intensive.

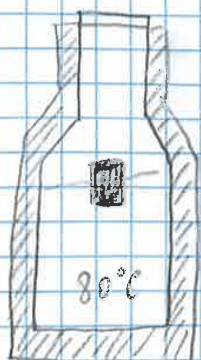
Se nel sistema le grandezze intensive hanno un valore costante allora il sistema è **OMOGENEO**, altrimenti è **MULTIFASE**.

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

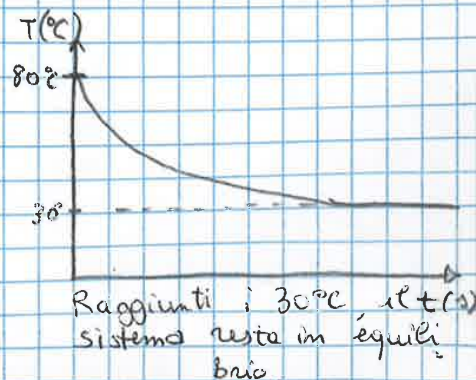
$$V = \frac{V}{m} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \text{ volume massico} \quad v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m} \quad \rho: \text{densità}$$

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

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)



→ dopo un certo tempo t (s)



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

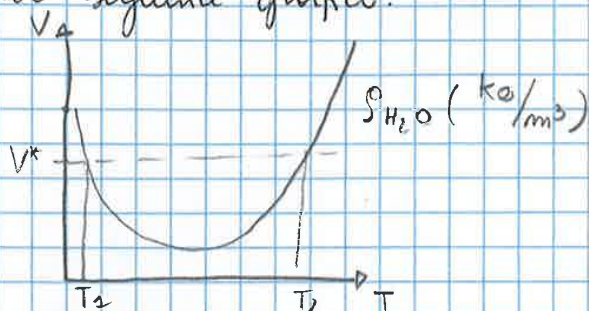
Il ghiaccio si è sciolto

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) poniamo da qui trovare V, U .

$$\boxed{\begin{aligned} P, T, m &\Rightarrow V = f_1(P, T, m) \\ U &= f_2(P, T, m) \end{aligned}}$$

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



Se noi scegliamo un V^* allora la T sarebbe due e quindi sarebbe complicato arrivare alla soluzione delle funzioni.

TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA: passaggio da uno stato all'altro. Variabili importanti nelle trasformazioni termodinamiche sono la Temperatura (T o Θ) e la Pressione (P).

Due sistemi sono in equilibrio termico se hanno la stessa temperatura, 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 ($P \rightarrow 0$), la sua T assoluta è data dalla scala termica della dilatazione volumetrica.

$$PV = nRT$$

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

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

$$P \bar{v}_m = RT$$

Questa relazione è valida anche per le miscele,
 $\bar{v}_m = \frac{V_t}{n_t}$

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

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$m_i = x_i m_t$$

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

$$PV x_i = m_i RT$$

$P x_i = P_i$ Pressione parziale
 Pressione del gas se occupasse l'intero volume.

$$\left[\frac{P_i}{V} = \frac{m_i}{RT} \right]$$

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

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

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

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

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

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

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

• Metodo Meccanico:

$F(x, y)$

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

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

$F(x, y)$

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

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

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

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

Questa è:

- una variabile di stato estensiva

- in ogni trasformazione l'Energia Interna si conserva.

L'Energia interna è la somma delle varie energie molecolari all'interno di una molecola.

L'Energia "E" di un sistema termodinamico può essere considerata come:

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

$$\phi = m g h \quad \text{Energia Potenziale}$$

$$R = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{Energia Cinetica}$$

$$U = m C_v \cdot T \quad \text{Energia Interna.}$$

Purò i contributi che danno ϕ e R possono essere trascurabili a meno che:

- il sistema non venga posto ad una quota h rilevante
- il sistema non venga fatto muovere con una v rilevante.

E, quindi, possiamo scrivere:

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

L'Energia 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 temperatura.

Il calore " q " > 0 se $T_{a.e} > T_{s}$.

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

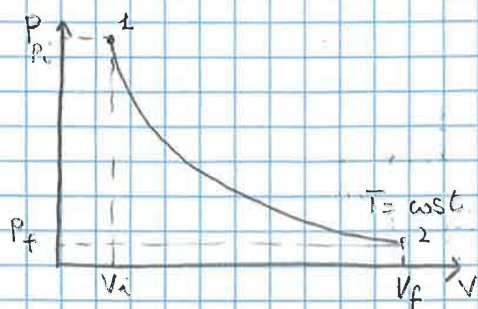
Il lavoro " W " > 0 se entra nel sistema.

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

Del punto di vista Meccanico $l = \vec{F} \cdot d\vec{x}$.

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

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



$$PV = \text{cost}$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

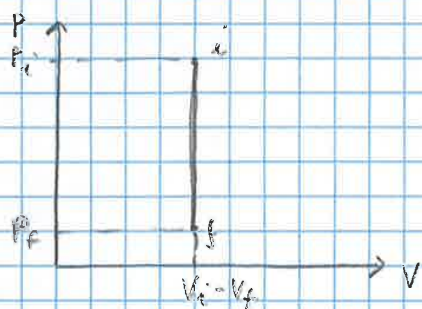
o più genericamente

$$PV = P_i V_i$$

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

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

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



$$\ell = \int_i^f P dV = P (V_f - V_i) = 0$$

• TRASFORMAZIONE POLITROPICA (Può descrivere tutte le altre variazioni al variare di γ).

$$PV^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

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

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

② Trasformazione a Volume.

$$dq_V = C_V dT$$

$$\frac{C_V}{n} = c_{V,m}$$

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

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

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

Come nel caso precedente.

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Una trasformazione termodinamica produce un'energia E

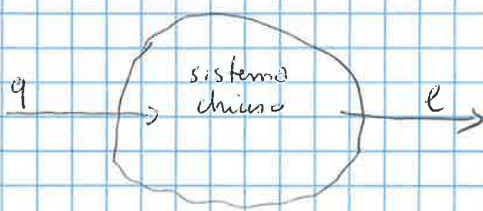
$$E = \cancel{\phi_1} + \cancel{\phi_0} + U = U \quad (\text{Spiegato prima}).$$

e dove U è l'energia Interna. $\frac{U}{n} = U_m$ (Energia Interna molare).

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.



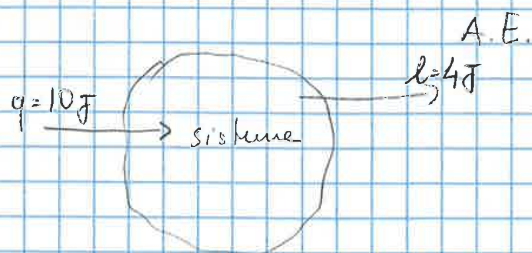
E il I PRINCIPIO DICE CHE:

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

$$\Delta E = q - l$$

$$E_2 - E_1 = q - l$$

Vediamo pochi E si conserva



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

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

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

CAPACITÀ TERMICA O CALORE SPECIFICO

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

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

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

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

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

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

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

Le capacità termiche molari:

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

Può essere anche capacità termica massica, in relazione alle masse di fluido.

RELAZIONE TRA C_p e C_v

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

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

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

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

Dopo il II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA
avremo tutte le informazioni.

NOTA:

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

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

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

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

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

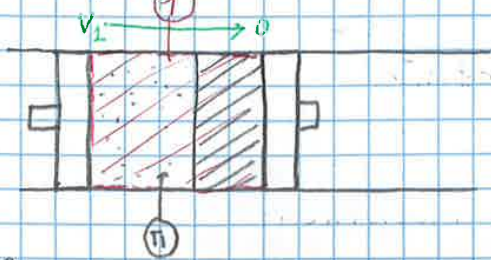
Con un esperimento Joule valuto

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

ESPERIMENTO DI JOULE-THOMPSON

Joule-Thompson considerano 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

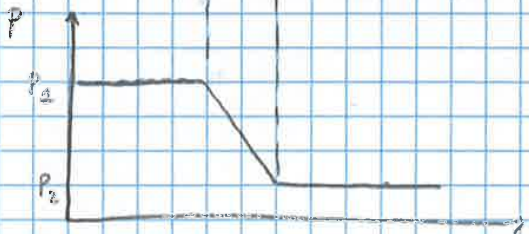


$$l_1 = \int_{V_1}^0 P_1 dV$$

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 ($P_2 < P_1$)



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



$$l_2 = \int_0^{V_2} P_2 dV$$

Qual'è il lavoro? (TI)

$$l = l_1 + l_2 = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = P_1 \int_{V_1}^0 dV + P_2 \int_0^{V_2} dV =$$

$$= P_1 (-V_1) + P_2 V_2$$

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

$$-l = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

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

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

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

Considerando:

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

$$-l = U_2 - U_1$$

$$H = U + PV$$

GAS PERFETTI E I PRINCIPI

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

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

Partendo dalle definizioni:

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad C_p = \frac{dH}{dT}$$

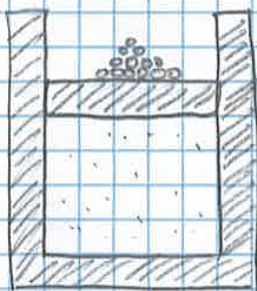
$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + PV)}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + nRT)}{dT} - \frac{dU}{dT} = \\ &= \cancel{\frac{dU}{dT}} + \frac{d(nRT)}{dT} - \cancel{\frac{dU}{dT}} = nR \left(\frac{dT}{dT} \right) = nR \end{aligned}$$

$$\frac{C_p}{n} - \frac{C_v}{n} = \frac{nR}{n}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

Consideriamo una trasformazione adiabatica reversibile.



Eliminando il contrappeso sul pistone, lasciamo espandere il gas che compie solo lavoro di volume.

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

$$-dl = dU$$

$$-PdV = C_v dT$$

$$- \frac{nRT}{V} dV = C_v dT$$

$$nR = C_p - C_v$$

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

$$- \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$- \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

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

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

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

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 infinitesimale, dS ha valore

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

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

dS_g : contributo interno dovuto alla reversibilità del sistema (generato)

$dS_g = 0$ trasformazione reversibile

$dS_g > 0$ = reale

Per una trasformazione finita:

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

T : temperatura assoluta

Consideriamo, ora, una trasformazione reversibile:

$$dU = dq_{rev} - d\ell_{rev} = TdS - d\ell_{rev}$$

$$TdS = dq_{rev} + \cancel{TdS_g}$$

$$d\ell_{rev} = TdS - dU = dq_{rev} - dU$$

Consideriamo una trasformazione irreversibile:

$$TdS = dq_{irr} + TdS_g$$

$$dq_{rev} = dq_{irr} + dE_{diss}$$

$$dq_{irr} - d\ell_{irr} = dU$$

$$d\ell_{irr} = dq_{irr} - dU = dq_{rev} - dE_{diss} - dU =$$

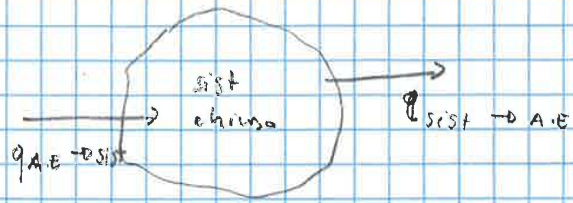
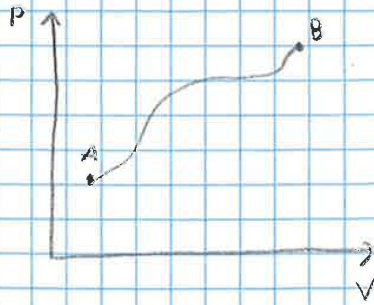
$$= TdS - dU - dE_{diss} = d\ell_{rev} - dE_{diss}$$

$$d\ell_{irr} = d\ell_{rev} - dE_{diss}$$

$$d\ell_{rev} = dq_{rev} - dU$$

$$d\ell_{irr} = d\ell_{rev} - dE_{diss}$$

Consideriamo una trasformazione da A a B in un sistema chiuso



Applichiamo i due principi della termodinamica.

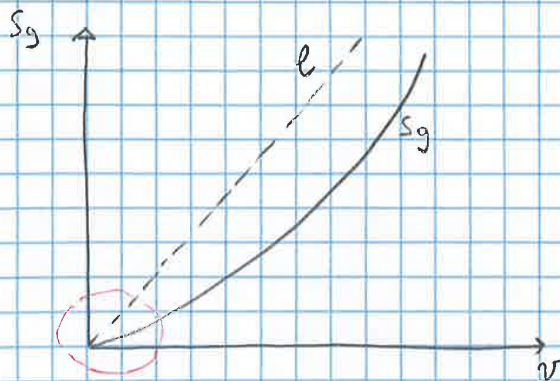
$$\begin{cases} \Delta U_{sist} = q_{A.E. \rightarrow sist} - l_{sist \rightarrow A.E.} \\ \Delta U_{A.E.} = l_{sist \rightarrow A.E.} - q_{A.E. \rightarrow sist} \end{cases}$$

$$\Delta U_{sist} + \Delta U_{A.E.} = 0 \quad \text{U si CONSERVA}$$

$$\begin{cases} \Delta S_{sist} = \frac{q_{A.E. \rightarrow sist}}{T} + S_{g,s} \\ \Delta S_{A.E.} = + \frac{q_{sist \rightarrow A.E.}}{T} + S_{g,A.E.} \end{cases}$$

$$\Delta S_{sist} + \Delta S_{A.E.} = 0 + (S_{g,s} + S_{g,A.E.}) = 0 \quad \text{se la trasformazione è reversibile.}$$

Diagrammiamo S_g in funzione delle velocità della trasformazione.



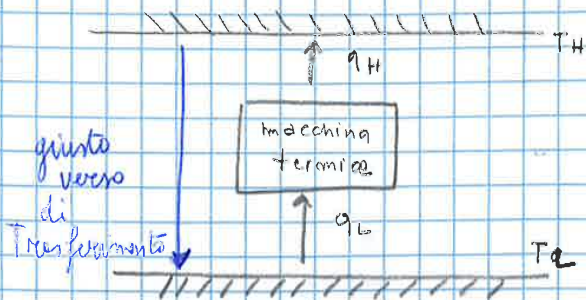
Nella zona cerchiata S_g è trascurabile rispetto al lavoro e questo è valido per basse velocità, ovvero dove la trasformazione è reversibile.

$$l \gg T S_g$$

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.



$$T_H > T_L$$

$$\oint \frac{dq}{T} = \oint \frac{dq}{T} = 0 \quad \text{perché è un ciclo}$$

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

$$\oint \frac{dq}{T} + S_g = \oint \frac{dq}{T} = *$$

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

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

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

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

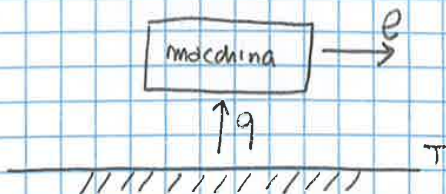
$$T_L - T_H < 0 \Rightarrow q < 0$$

Questo non può avvenire.

Il verso del trasferimento del calore è sbagliato.

FORMULAZIONE DI KELVIN - PLANCK

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



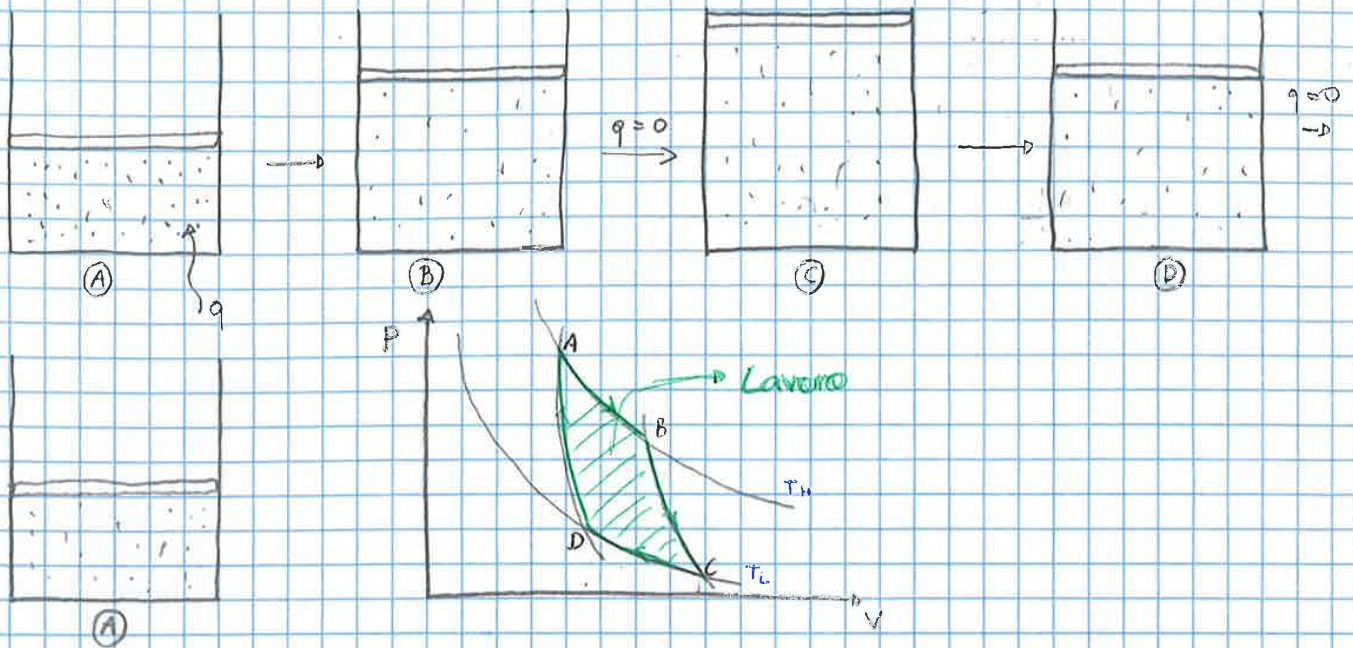
$$\oint \frac{dq}{T} = \oint \frac{dq}{T} = 0 \quad l = q$$

$$\oint \frac{dq}{T} = \oint \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q}{T} + S_g$$

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

Questa macchina riesce solo a cacciare fuori il calore acquistato senza trasformarlo in lavoro.
Caso contrario (lavoro \rightarrow calore) avviene.

Consideriamo che il fluido interno alla macchina 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:

$$(1) \quad l_{AB} = \int_A^B P dV = \int_A^B \frac{nRT_H}{V} dV = nRT_H \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_H (\ln V_B - \ln V_A) =$$

$$= nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{Ma anche}$$

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

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

$$(2) \quad \frac{dU}{dT} = C_V \quad dU = C_V dT$$

$$q_{BC} - l_{BC} = \Delta U_{BC}$$

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

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

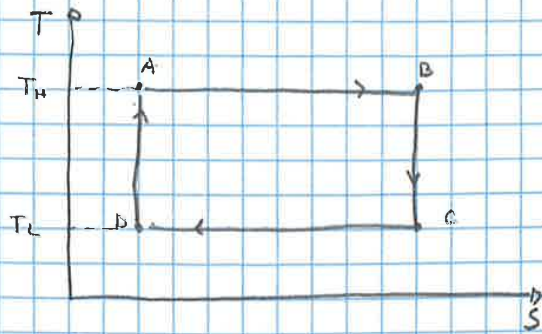
$$= -n C_{V,m} (T_L - T_H) = n C_{V,m} (T_H - T_L)$$

$$(3) \quad l_{CD} = \int_C^D P dV = \int_C^D \frac{nRT_L}{V} dV = nRT_L \int_C^D \frac{dV}{V} = nRT_L (\ln V_D - \ln V_C) =$$

$$= nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C}$$

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

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



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

$dS_g = 0$ perché si considerate una trasformazione reversibile.

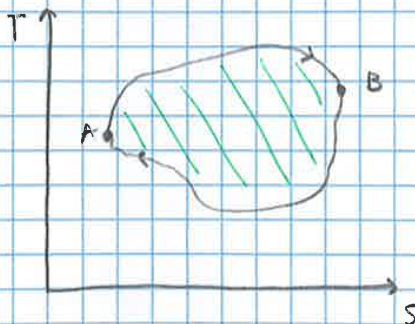
$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dq = T dS$$

che per le trasformazioni adiabatiche è $dq = 0$ $T dS = 0$

Il ciclo di Carnot è molto utile per trovare la **TEMPERATURA TERMODINAMICA** dalla relazione del η .

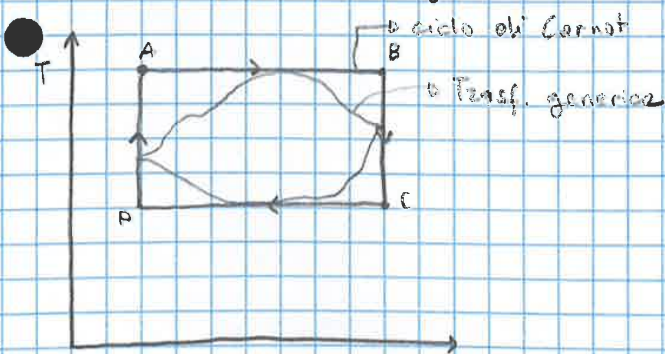
Se consideriamo qualsiasi ciclo compreso tra T_H e T_L avrà un rendimento inferiore al rendimento del ciclo di Carnot $\eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$.



$$q - e = \Delta U \rightarrow 0 \text{ perché ciclica}$$

$$q = e \text{ (area sottesa alle curve e linee)}$$

$$e = q_{\text{in}} - q_{\text{out}}$$



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

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

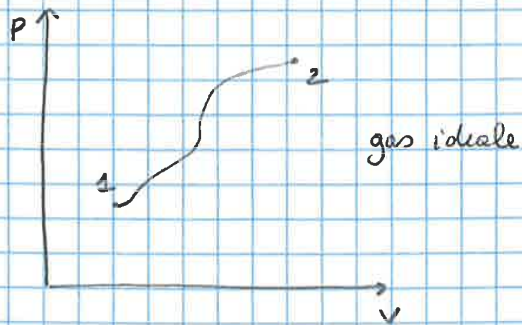
$$\frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} > \frac{q_{\text{out}}^c}{q_{\text{in}}^c}$$



$$\eta = \frac{e}{q_{\text{in}}} = \frac{q_{\text{in}} - q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} = 1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}}$$

$$\Rightarrow \eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$$

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

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

$$PV = nRT$$

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

$$dU = dq - d\ell$$

$$C_V dT = TdS - PdV$$

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

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

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

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

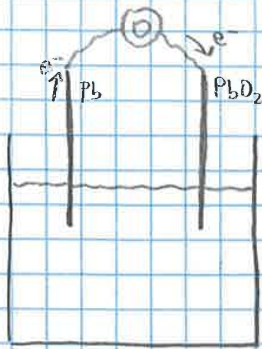
$$= C_V [\ln T_2 - \ln T_1] + nR [\ln V_2 - \ln V_1] =$$

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

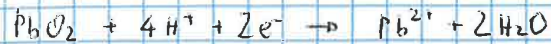
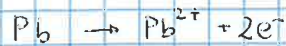
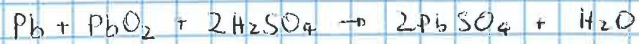
Se la Temperatura fosse costante allora avremmo:

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

LAVORO DI UNA PILA



$$T, P_{\text{cost}}$$



SITUAZIONE DI REVERSIBILITÀ

$$q - l = \Delta U$$

$$l = l_u + l_v$$

l_u : lavoro utile o elettrico
 l_v : lavoro di volume, trascurabile

$$q - l_u - l_v = \Delta U$$

$$q - l_u = \Delta U + l_v$$

$$q - l_u = \Delta U + P dV$$

$$q_{\text{rev}} - l_{u,\text{rev}} = \Delta H_{\text{rev}}$$

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

II° PRIN:

$$dq_{\text{rev}} = T dS$$

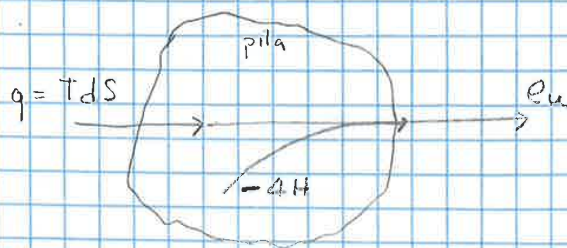
$$q_{\text{rev}} = T \Delta S_{\text{rev}}$$

$$q_{\text{rev}} = T \Delta S_{\text{rev}}$$

$$q_{\text{rev}} - l_{u,\text{rev}} = \Delta H_{\text{rev}}$$

$$\Rightarrow l_{u,\text{rev}} = T \Delta S_{\text{rev}} - \Delta H_{\text{rev}}$$

In fatti, il lavoro prodotto da una pila è dato dall'energia che entra ($T \Delta S$) meno il calore prodotto ($-\Delta H$), in effetti la pila si scalda.



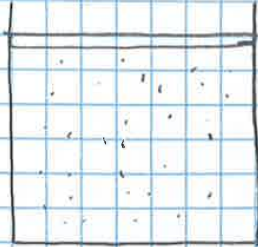
GRADO DI VARIANZA (D)

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

$$D = m + p - \varphi$$

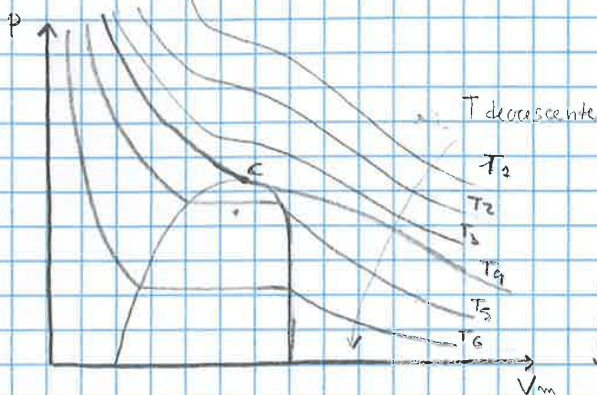
m: moli
p: elementi fisici
 φ : fasi

TEMPERATURA CRITICA



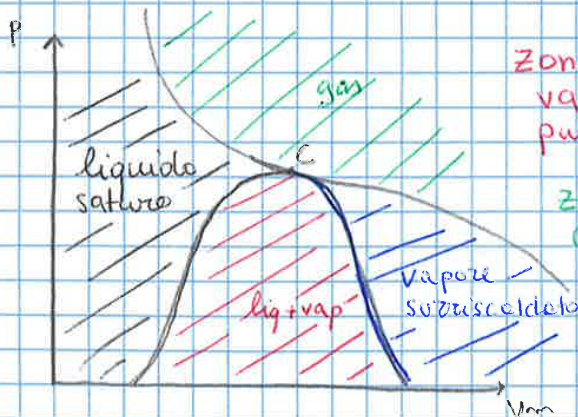
Comprimiamo un gas che si trova a T_1 .
Ripetiamo la stessa operazione per temperature diverse da T_1 .

Si è notato che fino a baste 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 della quale, per compressione, si può trasformare un fluido aeriforme in liquido.



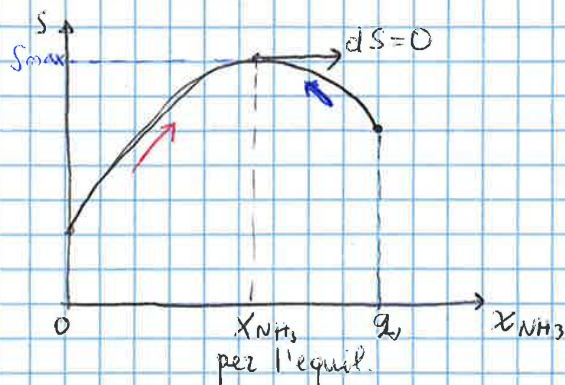
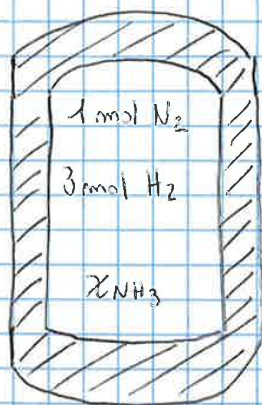
Zona bifasica: presenza di liquido e vapore in equilibrio, qui un gas può essere liquefatto per compressione.

Zona dove il gas resta gas in ogni condizione.

Zona di vapore saturo o surriscaldato

Zona del liquido saturo o compresso

Consideriamo la formazione di NH_3 in un reattore isolato.



Se procediamo con una trasformazione da sinistra a destra \rightarrow vuol dire che son presenti solo i reagenti che andranno all'equilibrio facendo avvenire la reazione.

Stesso discorso da destra a sinistra \leftarrow dove son presenti tutte e tre le specie che reagiranno per andare all'equilibrio.

ENERGIE LIBERE DI GIBBS ED HELMHOLTZ

Consideriamo un sistema chiuso con T e V costanti, quindi $l=0$.

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

I PRINCIPIO

$$dq = dU$$

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

II PRINCIPIO

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

$$TdS - dq = TdS_g$$

$$-TdS + dq = -TdS_g$$

$$-TdS + dU = -TdS_g$$

$$dU - TdS = -TdS_g$$

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

$dA = -TdS_g$ 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 $(T, V_{cost}) \Leftrightarrow A_{min}$

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

Ora ricaviamo il lavoro nei due casi.

① T, V costanti

$$l = l_v + l_u$$

$$dq - dl = dU$$

$$dq - \underbrace{d l_v}_0 - d l_u = dU \quad d l_v = 0$$

$$* A = U - TS$$

$$dq - d l_u = dU \quad d l_u = dq - dU$$

$$-A = -U + TS$$

$$-A = TS - U$$

$$TdS = dq + TdS_g$$

$$TdS = dU + d l_u + TdS_g$$

$$d l_u - TdS - dU - TdS_g = d(TS - U) - E_{diss} = -dA - E_{diss}$$

* NOTA

$$l_u = -\Delta A - E_{diss} \quad \text{a } T, V_{cost}$$

Questo è il massimo lavoro ottenibile in una trasformazione a T, V costanti in un sistema chiuso.

② P, T costanti

$$l = l_v + l_u$$

$$dq - dl = dU$$

$$dq - d l_v - d l_u = dU$$

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

$$TdS = dq + TdS_g$$

$$* G = H - TS$$

$$TdS = dH + d l_u + TdS_g$$

$$-G = -H + TS$$

$$TdS - dH = d l_u + TdS_g$$

$$-G = TS - H$$

* NOTA

$$-dG = d l_u + TdS_g$$

$$d l_u = -dG - TdS_g = -dG - E_{diss}$$

$$l_u = -\Delta G - E_{diss} \quad \text{a } P \text{ e } T \text{ costanti}$$

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:

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

Dalle quali 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 $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$

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

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

Dalle quali si ricava che: $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$ e $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$

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

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

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

oppure:

Considerando:

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

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

$$\otimes = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{\alpha}{\kappa} - P$$

Concludendo:

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

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

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

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

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

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

Concludendo:

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

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

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

EFFETTO TEMPERATURA è sempre importante per qualunque tipo di sostanza e in qualunque condizione ene n trovi (gas reale o ideale, liquidi o solido).

EFFETTO PRESSIONE

- su U e H :
- per i gas ideali è nullo
 - per i gas reali è moderato, può essere trascurato per piccole variazioni di pressione
 - sui liquidi è trascurabile a meno che $\Delta P > 50 \text{ bar}$
 - sui solidi è trascurabile a meno che $\Delta P > 100 \text{ bar}$

- 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.

COEFFICIENTE DI JOULE-THOMSON E CAPACITÀ TERMICHE

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

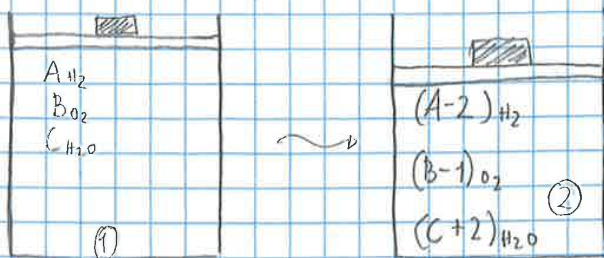
$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\alpha}{K} T - P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P =$$

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

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

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

Consideriamo ora la seguente trasformazione irreversibile:



e, quindi, avremo:

$$dU = dq - dl$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$G = U + PV - TS$$

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

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 la reazione; come:

- 1) Rimuoviamo da (1) 2 moli di H₂
- 2) Aggiungiamo in (2) 2 moli di H₂O
- 3) Rimuoviamo da (1) 1 mole di O₂

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

Oltre al dG, dobbiamo ricavare le altre funzioni di stato:

$$dH = dG + TdS + SdT = \cancel{-SdT} + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + TdS + \cancel{SdT} = TdS + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

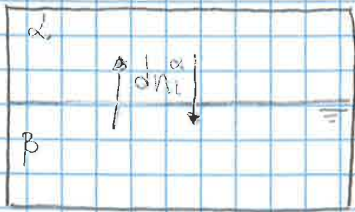
$$dU = d(H - PV) = dH - VdP - PdV = TdS + \cancel{VdP} + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 - \cancel{VdP} - PdV = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = \cancel{TdS} - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 - \cancel{TdS} - SdT = -PdV - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Queste sono le equazioni di Gibbs per sistemi aperti (che utilizzeremo per sistemi chiusi 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 spostamento di dn_i o da $\alpha \rightarrow \beta$ o da $\beta \rightarrow \alpha$.

$dn_i^\alpha = dn_i$ (incremento di moli nella fase α)
 $dn_i^\beta = -dn_i$ (diminuzione di moli nella fase β)

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i - \sum_i \mu_i^\beta dn_i =$$

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

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

All'equilibrio $dG = 0$, ma $dn_i \neq 0$, quindi:

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

$$\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} = \frac{\partial G}{\partial n_i^\beta} = \dots = \frac{\partial G}{\partial n_i} = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

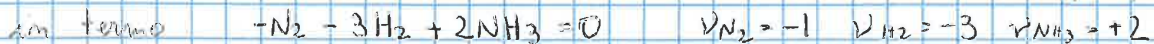
CONDIZIONE DI EQUILIBRIO PER
EQUILIBRIO DI FASE

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

EQUILIBRIO DI REAZIONE

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

Le reazioni genericamente si scrivono come $\sum_i \nu_i A_i = 0$, dove ν indica i coefficienti stechiometrici e A i reagenti



$$m_{g,i} = m_i - m_{i,0} = \nu_i \xi$$

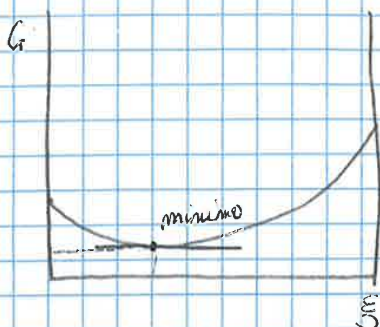
ξ , grado di avanzamento di una reazione
 $\xi = \frac{m_{g,i}}{\nu_i}$

(1)

moli generate moli prodotte moli iniziali

In un certo intervallo di ξ si avrà che $dm_{g,i} = dn_i = \nu_i d\xi$

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$



CONDIZIONE DI MINIMO. (EQUILIBRIO)

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

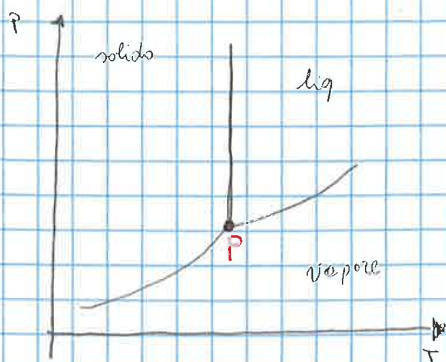
$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \text{ Per equilibrio di reazione}$$

Si chiama onda ΔG di Reazione

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i$$

nost. natura

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



Nel punto Triplo P il grado di varianza V sarà:

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

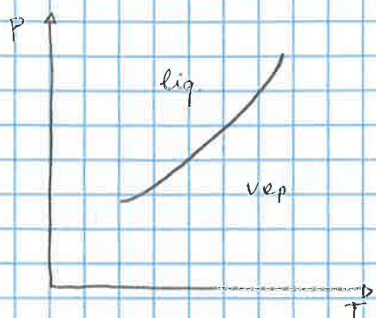
$$\text{se } \varphi = 1 \quad V = 2$$

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

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

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

Se ora consideriamo solo la parte destra del grafico avremo:



Sulla linea di grafico varrà:

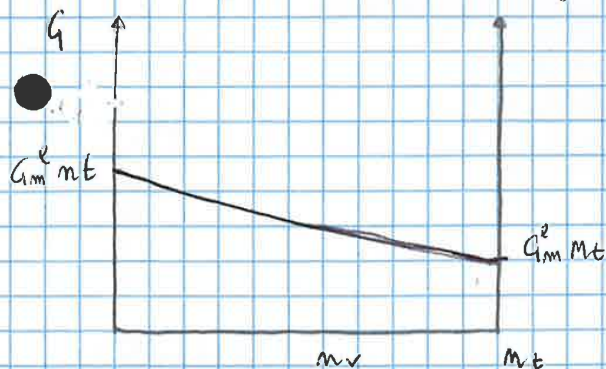
$$\mu^l = \mu^v$$

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

e quindi, è una situazione di equilibrio.

Al di sopra e al di sotto non c'è stato equilibrio perché in corrispondenza di T elevate $\Delta G < 0$ quindi corrispondono alla fase vapore, la fase liquida 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 $G_m^l > G_m^v$ il sistema si trasforma tutto in vapore, tutte le moli di liquido evaporano poiché G raggiunge il suo valore minimo

• Se, invece, $G_m^l < G_m^v$ allora $n_t G_m^l$ sono già al suo minimo valore, quindi il sistema è stabile così.

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

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

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

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

Se consideriamo transizioni di fase tra fasi condensate o tra fasi cristalline, dobbiamo tener conto del fatto che la temperatura varia pochissimo quindi poniamo considerarla costante e, di conseguenza, anche ΔH_{tr} è costante.

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

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

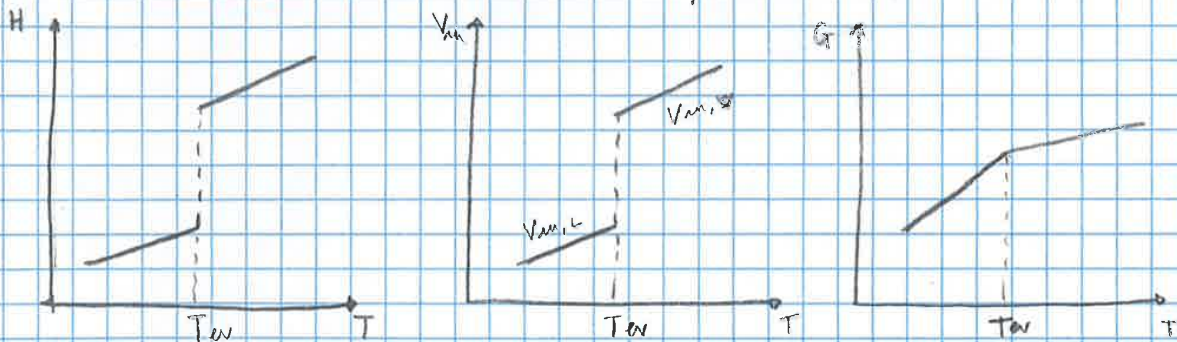
$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta V_{tr}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

STATO METASTABILE: Condizioni alle quali superata la T di transizione, la transizione non avviene poiché non si raggiunge la minima energia possibile per fase avanzata.

TRANSIZIONE DEL PRIMO ORDINE

● La ΔH e ΔV sono diverse da zero.

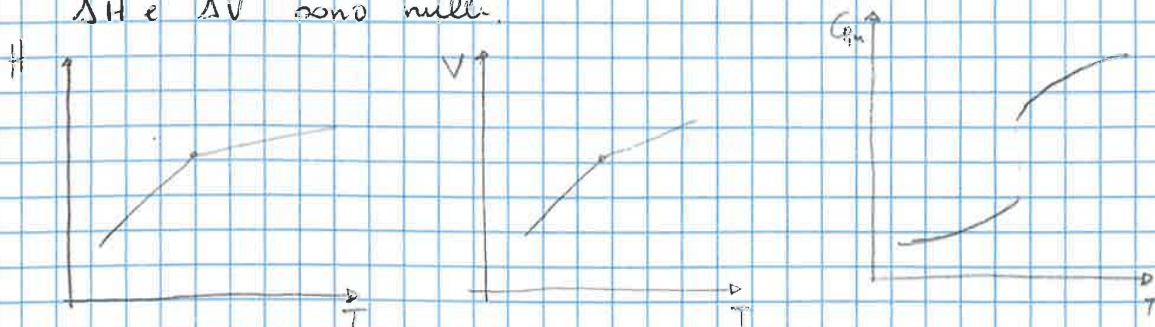
Se consideriamo una transizione liquido \rightarrow vapore:



Energie libere di Gibbs continue, ma non le derivate

TRANSIZIONI DEL SECONDO ORDINE

ΔH e ΔV sono nulli.



G continue

dG continue

● d^2G discontinua

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; $B(T)$ l'interazione fra molecole (2 molecole), C interazioni fra tre molecole, e così via...

Per basse P il termine aggiuntivo può essere anche trascurato, ma per alte P no.

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

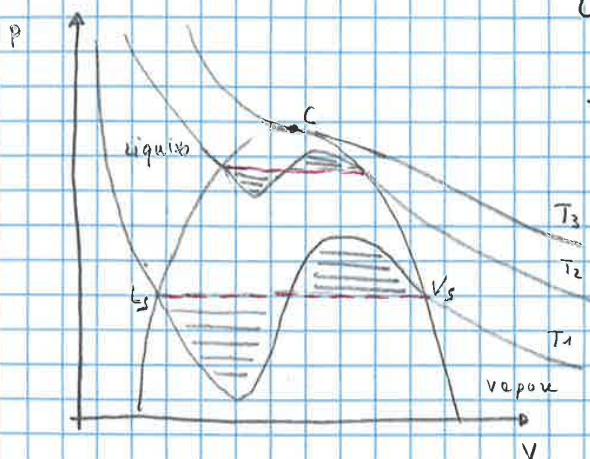
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

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

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

- $\frac{a}{V_m^2}$ ci dice che le forze tra le molecole non sono nulle
- il volume, $(V_m - b)$ ci dice che le particelle non sono puntiformi ma che hanno una massa precisa; b il volume è proprio il volume delle particelle e $(V_m - b)$ è il volume che queste possono usare per muoversi che è minore rispetto a quello del gas ideale.

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



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

Teoricamente i gas reali dovrebbero seguire questo andamento, in realtà si comportano con comportamento detto dalle linee orizzontali.

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 $V_{m,c}$ nelle (4) troviamo P_c :

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

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

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

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

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

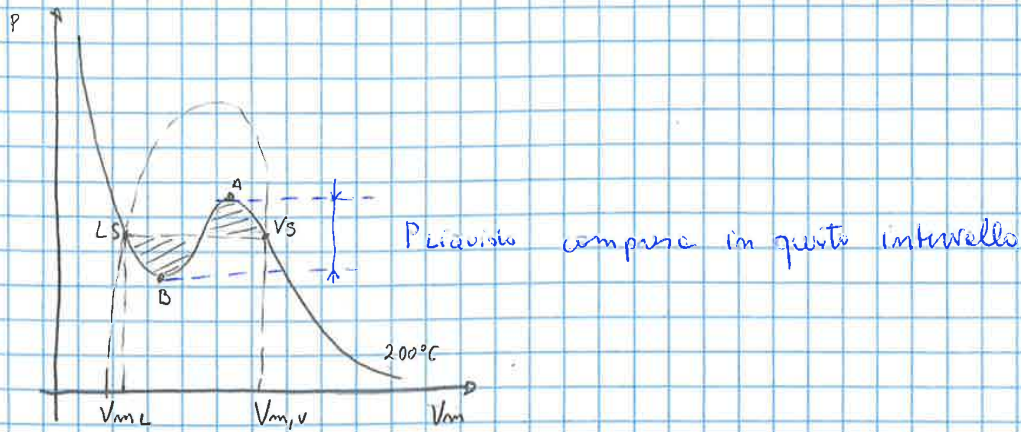
$$b = \frac{T_c R}{P_c 8}$$

Per a sostituiamo b in T_c o P_c

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

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

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE



$$\mu_v = \mu_L$$

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

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

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

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

Sapendo che $dA_m = - \underbrace{S_m}_{\bar{S}} dT - P dV_m$, allora:

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

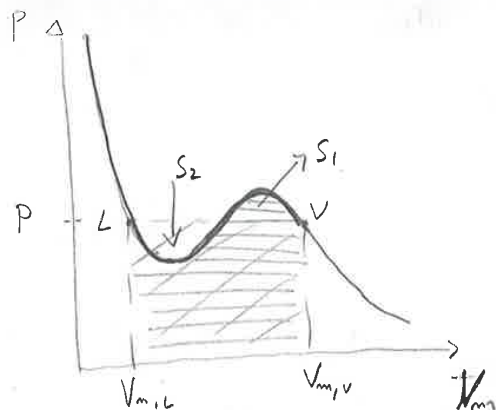
$$A_{m,v} - A_{m,L} = - \int_L^v P dV_m$$

E, quindi, avremo:

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

Dove P è l'equazione di stato

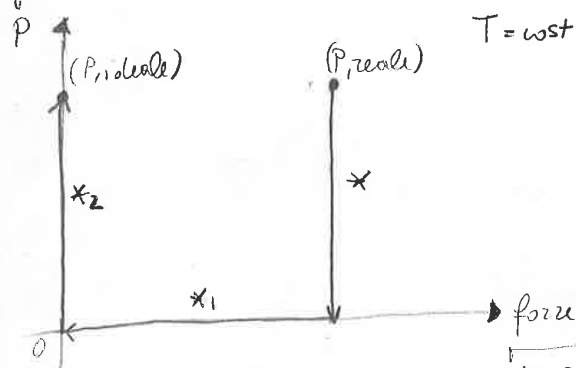
I tratti VSA e LSB sono zone METASTABILI



FUNZIONI RESIDUE / SPOSTAMENTO DELL'IDEALITA'

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

gas reale. \downarrow entalpia se il gas fosse ideale alla stessa temperatura



$$H_m(T, P) - H_m^{ig}(P, T) = \underbrace{H_m(T, P) - H_m(T, 0)}_{x_2} + \underbrace{H_m(T, 0) - H_m^{ig}(T, 0)}_{x_1} + \underbrace{H_m^{ig}(0, T) - H_m^{ig}(P, T)}_{x_2}$$

$x_2 = 0$ Per i gas ideali H dipende da ΔT ma $T = \text{cost} \Rightarrow \Delta T = 0$

$x_1 = 0$ Per tutte le sostanze in cui $P \rightarrow 0$ si comportano come gas perfetti anche se le forze intermolecolari non sono nulle.

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

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

↑
sostituendo l'eq. di stato
volumetrica abbiamo
l'integrale.

Questo 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 e 2 parametri

c) Van der Waals.

d) SRK

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

$\Rightarrow Z = 0,45$

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

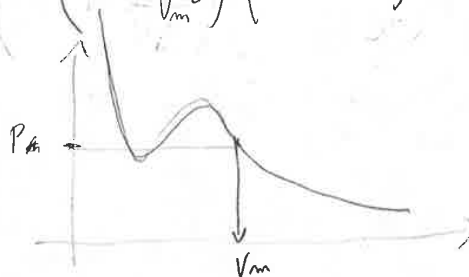
stati corrisp.

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

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

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

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



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

$P = \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2}$ *ma ci sono questi su multi*

(a) $P V_m = RT$

$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 366,5 \text{ K}}{20,67 \cdot 10^3 \text{ Pa}} = 0,15 \text{ e}$

(SRK) $P = \frac{RT}{(V_{m,c} - b)} - \frac{a}{V_{m,c}^2 + b V_{m,c}}$

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

$b = 6,899 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$z = 0,794$

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

PROPRIETÀ TERMODINAMICHE

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

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

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

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

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

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

e il calore di reazione sarà:

$$q_p = \Delta H^a + \Delta H^b = H_{ref}^a + C_p^a (T_2 - T_{ref}^a) + H_{ref}^b + C_p^b (T_2 - T_{ref}^b) - H_{ref}^a + C_p^a (T_1 - T_{ref}^a) - H_{ref}^b + C_p^b (T_1 - T_{ref}^b) =$$

~~Nota~~ che se non ci sono gli stati di riferimento si elidono.

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

SE, INVECE, AVVIENE UNA REAZIONE:

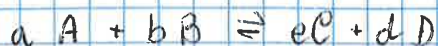
Consideriamo la reazione seguente:



il calore q_p di reazione sarà:

$$q_p = \Delta H = H_{fin} - H_{in} = 2 H_{m,H_2O} - 2 H_{m,H_2} - H_{m,O_2} = -480 \text{ kJ}$$

Quindi, generalizzando per la reazione:



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

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

Ad esempio:

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

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

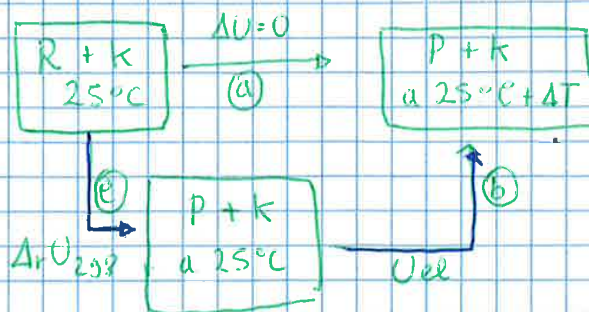
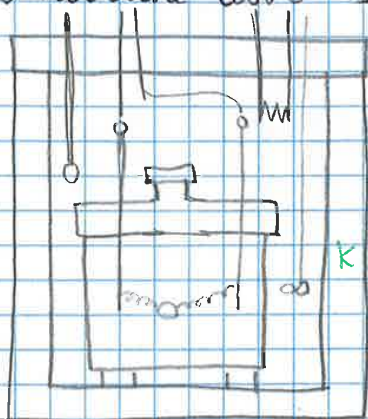
IL CALORIMETRO

Il calorimetro è utile per trovare empiricamente il ΔH delle reazioni chimiche e non solo di formazione.

Una delle più utilizzate è la reazione di combustione, ma anche altri. 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 STANDARD DI COMBUSTIONE $\Delta_c H^\circ$ di una sostanza è il ΔH° 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 consideriamo la trasformazione (a) dove $\Delta U = 0$, non potremmo ricavare il q_p poiché non avremmo dati a sufficienza o consideriamo questo cammino termodinamico.

Se, invece, consideriamo un diverso cammino (c) \rightarrow (b) allora potremmo trovare $\Delta_r U_{298}$. Infatti, prima facciamo avvenire la reazione e poi la portiamo alla temperatura pari a $25^\circ C + \Delta T$ alla quale i prodotti sono più stabili.

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

$$U_a = U_b + U_c$$

$$0 = U_b + \Delta_r U_{298}$$

$$0 = U_{el} + \Delta_r U_{298}$$

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

$$\Delta_r U_{298} = -q'_{(K+P)} \cdot 0.01T \quad \text{e possiamo quindi trovare } q_p.$$

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La II legge della termodinamica ci dice come minimare i cambiamenti di entropia ma non il valore assoluto.

Consideriamo l'entropia di un elemento nel suo stato di riferimento e nel suo stato stabile (condensato o liquido) a $P=1\text{ bar}$ e $T \rightarrow 0\text{ K}$.

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 guardare ΔH e ΔU come q_p e q_v . Però $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ a $T = \text{costante}$. Ma una reazione chimica è irreversibile quindi non è facile trovare ΔS .

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

Richards valutò ΔG° come funzione della temperatura, per molte reazioni chimiche ricavandolo reversibilmente dalle celle elettrochimiche.

Nerst, 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 alle temperature assolute. E postulò che:

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

Ma noi sappiamo che $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$; quindi, $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_P =$

$$= \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P = -\Delta S = -S_1 + S_2$$

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

Nerst credeva che fosse valido per ogni processo. Un esperimento successivo dimostrò che è valido solo per processi che hanno equilibrio interno.

Il **PRINCIPIO** dice: Per ogni processo etermico che riguarda solo sostanze con equilibrio interno, 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:

$$\Delta S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ$$

Ed ogni $S_{m,T,i}^\circ$ è calcolata e riportata in tabelle per $T=298\text{ K}$.

ENERGIA LIBERA DI GIBBS STANDARD DI REAZIONE

Per ogni reazione:

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ$$

Che vale anche per le reazioni di formazione.

Anche conoscendo $\Delta_f H_T^\circ$ e $S_{m,T}^\circ$ si avrà che:

$$\Delta_f G_T^\circ = \Delta_f H_T^\circ - T \Delta_f S_{m,T}^\circ$$

REAZIONI DI EQUILIBRIO TRA GAS IDEALI

Consideriamo la generica reazione in forma generale:



All'equilibrio sappiamo che:

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

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

$$c\left(\mu_C^\circ + RT \ln \frac{P_C}{P^\circ}\right) + d\left(\mu_D^\circ + RT \ln \frac{P_D}{P^\circ}\right) - a\left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ}\right) - b\left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ}\right) = 0$$

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \left[\ln \left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c + \ln \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d - \ln \left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a - \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b \right]$$

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}$$

Considerando che:

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \Delta_r G_T^\circ$$

$$\frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b} = K_p^\circ$$

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

Avremo che:

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

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

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

K_p° dipende solo da T

EQUAZIONE DI VAN'T HOFF

La K_p° di equilibrio dei gas ideali è una funzione della Temperatura.

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

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

Conosciamo che $\Delta_r G_r^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ$, allora:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_r^\circ) &= \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ \right) = \sum_i \nu_i \frac{d}{dT} G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i (-S_{m,T,i}^\circ) = \\ &= - \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ = - \Delta_r S_r^\circ \end{aligned}$$

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

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

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

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p^\circ) = \frac{T \Delta_r S_r^\circ + \Delta_r G_r^\circ}{RT^2} = \frac{\cancel{T \Delta_r S_r^\circ} + \Delta_r H_r^\circ - \cancel{T \Delta_r S_r^\circ}}{RT^2}$$

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

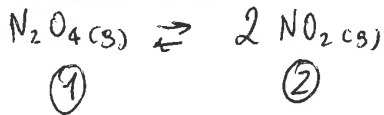
$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_r^\circ}{RT^2} dT$$

EQUAZIONE DI
VAN'T HOFF

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

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

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



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

$$P = 2,026 \text{ bar}$$

$$\nu_1 = -1$$

$$\nu_2 = 2$$

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

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

$$\Delta_f G_{298,1}^\circ = 97,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G_{298,2}^\circ = 51,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \Delta_f G_{298,2}^\circ - 1 \Delta_f G_{298,1}^\circ = 2 \cdot (51,31 \text{ kJ/mol}) - 1 (97,89 \text{ kJ/mol}) = 4,73 \text{ kJ/mol}$$

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

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

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi = 0,3 \text{ mol} - 1 \xi = 0,3 - \xi$$

$$n_2 = n_{2,0} + \nu_2 \xi = 0,5 \text{ mol} - 2 \xi = 0,5 - 2 \xi$$

$$n = n_1 + n_2 = 0,3 - \xi + 0,5 - 2 \xi = 0,8 - \xi$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{0,3 - \xi}{0,8 - \xi}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{0,5 - 2 \xi}{0,8 - \xi}$$

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

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

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

Sostituendo K_p° e le P, P° si ha un'eq. di II grado e abbiamo

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

$$\xi_1 = -0,324$$

$$\xi_2 = -0,176$$

giusta: sostituendo ξ_1 in n_2 viene negativo quindi non giusta.

$$n_1 = 0,476 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0,148 \text{ mol}$$

EFFETTO AGGIUNTA INERTI

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

3/4

	iniziale	eq.	eq.
N_2O_4 (1)	1	$1 - \xi$	$\frac{1 - \xi}{5 + \xi}$
NO_2 (2)	0	2ξ	$\frac{2\xi}{5 + \xi}$
N_2 (3) inerte	4	4	
Totale		$5 + \xi$	

(Diluizione con Inerte)

$$P_1 = P \cdot \frac{1 - \xi}{5 + \xi}$$

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

$$K_p^0 = \frac{\left(\frac{P_2}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_1}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{P}{P^0}\right)^2 \left(\frac{2\xi}{5 + \xi}\right)^2}{\left(\frac{P}{P^0}\right) \left(\frac{1 - \xi}{5 + \xi}\right)} = \frac{4\xi^2}{(5 + \xi)(1 - \xi)} \cdot \frac{P}{P^0}$$

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

Con Inerte ξ 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, vedi EFFETTO).

- a $V = \text{cost}$.

In pratica non cambia nulla, le P_i si mantengono, P_{tot} cambia. = 0

⇒ NESSUN EFFETTO- azione della Temperatura (fa variare lo K_p^0)

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

• caso $\Delta H^0 > 0$ (endotermica)

aumenta $T \Rightarrow K_p^0$ cresce reazione si sposta verso i Prodotti

• caso $\Delta H^0 < 0$ (esotermica)

diminuisce $T \Rightarrow K_p^0$ decresce reazione si sposta verso i Reagenti.

Un sistema all'equilibrio risponde ad una variazione di T o P in modo da opporsi alla variazione imposta.

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

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

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

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

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

\downarrow 100°C \downarrow 90°C

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\cancel{a} g_i(x_1, x_2, \dots, x_k) = \cancel{a} \cdot g_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

II PROPRIETÀ

QUANTITÀ PARZIALI

Consideriamo un sistema di più sostanze i miscelate.

Definiamo \bar{Y}_i (GRANDEZZA PARZIALE MOLARE) = $\left(\frac{\partial Y}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}}$

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

esempio:

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

Generalmente le grandezze parziali molari si usano per sistemi miscelati.

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

$$Y_i^* = m_i Y_{m,i}^* \quad \text{Proprietà sostanze pure}$$

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

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

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

soluzioni di k componenti (proprietà estensive senza funzione di un certo numero di variabili) $U = U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$; generalizzando:

$$Y(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$U^*(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \neq n_1 U_{1,m}^*(P, T) + n_2 U_{2,m}^*(P, T) + \dots + n_k U_{k,m}^*(P, T)$$

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

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}, \text{ allora: } U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) = n_1 \bar{U}_1(T, P, x_1, \dots, x_{k-1}) + n_2 \bar{U}_2(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{k-1}) + \dots$$

U^* per i sistemi segregati

\bar{U} per i sistemi miscelati

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

Tutte le relazioni trovate per le soluzioni valgono per trovare quelle delle grandezze parziali.

$$G: H - TS$$

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

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

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

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

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

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

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

Importanti perché se conosciamo $\mu_i(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$, possiamo trovare le altre grandezze.

Consideriamo una soluzione di k componenti;

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

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

c'è un effetto dovuto alla miscelazione.

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

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

Tutte le relazioni trovate per le soluzioni servono per trovare quelle delle grandezze parziali

$$G_i = H_i - TS_i$$

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

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

(34)

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

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

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

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

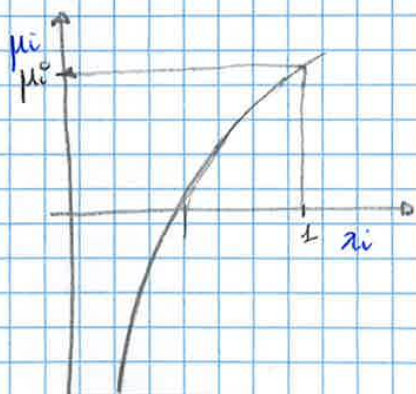
$$\Delta_{\max} S = -R \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i \quad \text{a } T \text{ e } P \text{ costanti}$$

$x_i \leq 1 \Rightarrow \ln x_i \leq 0$
 \downarrow
 $\Delta_{\max} S \geq 0$
 sempre!

Quindi, per le soluzioni ideali:

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

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



per $x \rightarrow 1 \quad \mu_i \rightarrow \mu_i^0$
 all'aumentare di x_i anche μ_i aumenta

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

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

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

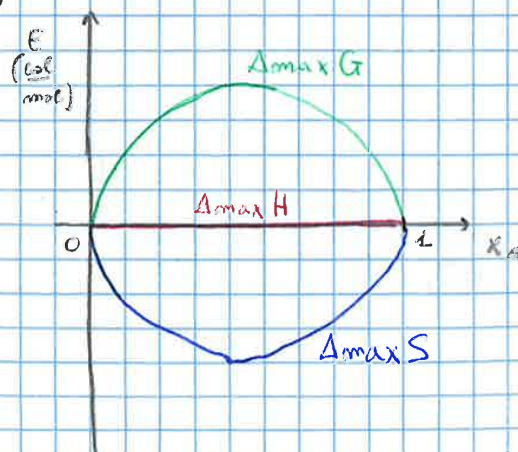
$$\Delta_{\max} H = \Delta_{\max} U + P \Delta_{\max} V \Rightarrow \Delta_{\max} U = 0$$

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

Così deriviamo A e B:

$$\Delta_{\max} G = RT (A \ln x_A + B \ln x_B)$$

$$\Delta_{\max} S = -S (A \ln x_A + B \ln x_B)$$



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

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

$$\exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_{vi}}^P V_{m,i}^* dP \right\} = 1 \quad \text{se la Pressione è prossima a quella di saturazione}$$

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

$$P_i = x_i P_{vi}$$

LEGGE DI
RAOULT

convenzioni:

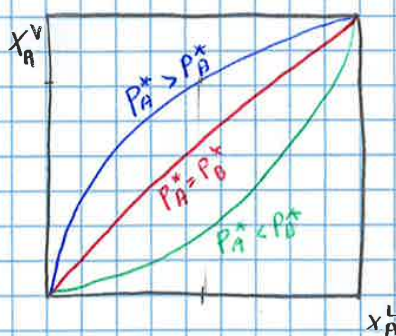
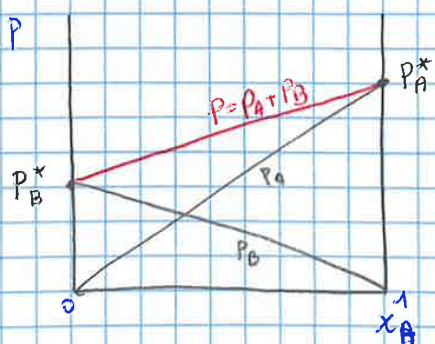
vapore y_1, y_2, y_3, \dots

liquido x_1, x_2, \dots

$$P_i = y_i P$$

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

EQUILIBRIO LIQ-VAP
NEI SISTEMI IDEALI
A BASSA PRESSIONE



$$P_A^* > P_B^*$$

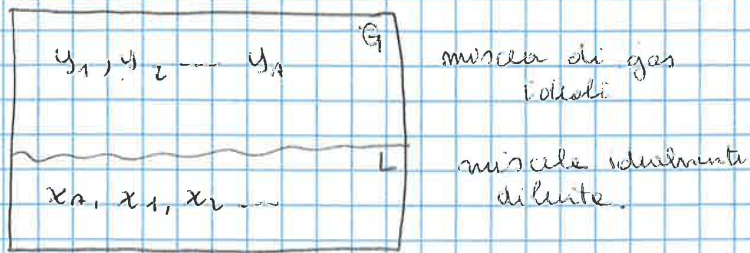
$$P_A^* < P_B^*$$

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) solventi

(I) soluti
i = 1, 2, ...

$$\mu_{G,i} = \mu_{L,i} \quad \text{EQUILIBRIO}$$

$$\mu_{G,i}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} = \mu_{L,i}(T, P) + RT \ln x_i$$

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

$$\exp \left\{ \frac{\mu_{G,i}(T) - \mu_{L,i}(T, P)}{RT} \right\} + \exp \left\{ \ln \frac{P_i}{P^0} \right\} = \exp \left\{ \ln x_i \right\}$$

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

$$P_i = \exp \left\{ \frac{\mu_{L,i} - \mu_{G,i}}{RT} \right\} P^0 x_i$$

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

$k_i(T, P) \approx k_i(T)$ e pressioni normali la k_i dipende solo dalla T , oppure a 100 bar inizia l'effetto della P

$$P_i = k_i(T) \cdot x_i$$

LE GGE DI
HENRY

La 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 della miscela sono nello stato di aggregazione della miscela.

Abbiamo detto che per le soluzioni ideali o idealmente diluite:

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

Per le soluzioni ideali, invece, si avrà:

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

a_i 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

γ_i rappresenta la differenza di comportamento delle sostanze i dal comportamento ideale e quello reale.

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$\gamma_i = 1$ ideale
 $\gamma_i > 1$ deviazione positiva dall'idealità
 $\gamma_i < 1$ deviazione negativa dall'idealità

Quindi $\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i$ CONVENZIONE SIMMETRICA

ENERGIA LIBERA DI ECCESSO

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

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

$$= \sum_{i=1}^N m_i (\cancel{\mu_i^o} + RT \ln \gamma_i x_i - \cancel{\mu_i^o} - RT \ln x_i) = \sum_{i=1}^N m_i (RT \ln \gamma_i \frac{x_i}{x_i})$$

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

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$$

Esistono diversi modelli:

- Margules
- ecc...

La condizione diventa quindi:

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

- Per bene $P \approx P^*$
- fase liquida non ideale
- fase vapore ideale

EQUAZIONE DI GIBBS-DUHEM.

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

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

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

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i \quad * \quad \text{a}$$

Dalla legge di Eulero sappiamo che:

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

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i + \sum_{i=1}^k m_i d\mu_i \quad * \quad \text{Queste per essere uguali a } dG \text{ deve avere } \mu_i = 1 \text{ e tutte le sommatorie } = 0.$$

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 $\bar{V}_A(P, T, x_A)$;

Quanto vale \bar{V}_B ?

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

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

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