



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1985A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Cavallo Valentina

MATERIA: Termodinamica per ingegneria dei materiali
Prof. Ferri

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 (Ada Ferri 015-401407)

LEZ 2809

ENERGIA e sue trasformazioni

- potenziale
- cinetica
- calore (forma di trasferimento di energia)
- chimica (o interna)
- lavoro

ORALE FACOLTATIVO
con voto ≥ 24

Applied Thermodynamics for
Engineering Technologist, Eqstop
T.D

TERMODINAMICA CLASSICA, si occupa dello studio dei sis. MACROSCOPICI

DEF: SISTEMA { materia
con un V finito } energia
e altre proprietà interne

← posizione
o spazio
con proprie

IMPORTANTE definire i confini del sistema (es. sist. adiabatico) e proprietà



confine mobile: permette di scambiare en. sotto forma di lavoro

PROPRIETÀ DEI CONFINI

1 RIGIDO: $V = \text{cost}$

MOBILE: V variabile

} interagisce con l'ambiente scambiando lavoro

2 ADIABATICO: $\delta Q = 0$

DIATERMICO: non offre resistenza agli scambi di calore

} def teoriche
trasferimento en. sotto forma di calore

PERMEABILI: permette scambio di materia (messa variabile)

IMPERMEABILI: non permette scambio di materia (messa costante)

SEMIPERMEABILI: (es. membrane) passaggio selettivo di materia

ENERGIA VARIABILE } trasferimento materia

AMBIENTE CIRCOSTANTE

Sistema + ambiente = Universo

spazio adiacente ai confini,
che può interagire con il sistema

Definite 3,4 proprietà lo stato termodinamico risulta completamente definito. (Se 1 sola fase, 1 solo ^{SOST PURA} elemento)

$$p = \frac{NRT}{V} \rightarrow 3 \text{ variabili indipendenti } (N, V, T)$$

$$\text{es } \rho = \frac{N M}{V}$$

defini sono univocamente
 P
 sist completam definito

Vale anche per liquidi e solidi, ma la relazione delle variabili indipendenti risulta molto più complessa.

$f(p; V, T) = 0$ Eq di Stato: definite le 3 variabili indipendenti si ricava lo Stato Termodinamico completo

Sostanza pura, 1 fase \rightarrow **3 variabili definiscono lo stato termodinamico UNIVOCAMENTE**

Schiuso $\rightarrow N = \text{cost}, m = \text{cost}$
 fissato $N = 1$

proprietà molari
 p, \tilde{V}
 $\tilde{V} = \frac{m^3}{mole}$ ← inverso densità
 $\tilde{S} \leftarrow S$
 cost

Con **MISCELE** definisco anche le frazioni molari (NB: $x_1 + x_2 = 1$)
 \rightarrow sist completamente definito da 3 variabili indipendenti + 1 per la composizione

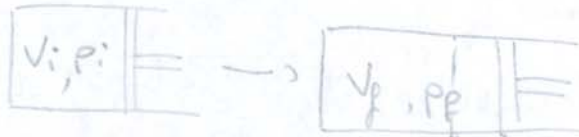
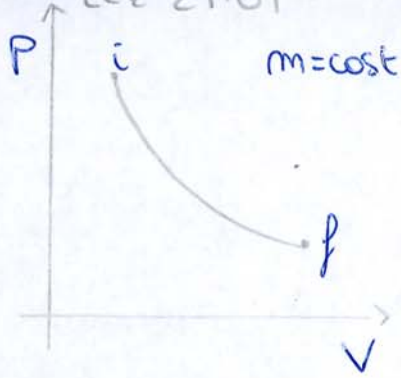
GRANDEZZE INTENSIVE ED ESTENSIVE

ESTENSIVE \rightarrow dipendono dall'estensione del sistema (V, m, N)
 INTENSIVE \rightarrow non dipendono dall'estensione (T, p)

ci possono essere grandezze di misura delle due categorie: es. estensione superficiale

$$V = \frac{NRT}{p} \xrightarrow{\text{sist chiuso}} \tilde{V} = \frac{RT}{p} \leftarrow \text{grandezza INTENSIVA} = \frac{EST}{EST} = \frac{V}{N} = \tilde{V} = \frac{1}{d} \rightarrow \text{densità}$$

LEZ 29.09

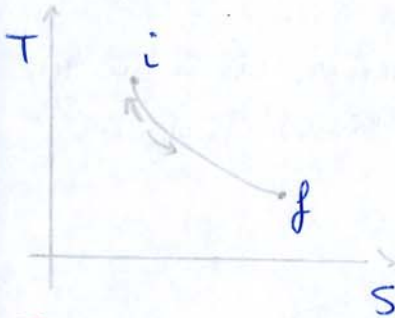


$V_i dx \rightarrow$ Stati di eq se dx

Se la differenza tra p e p_{atm} è molto piccola e infinitesimale applicata è infinitesimamente piccola la forza.

DIAGRAMMA ENTROPIA - TEMPERATURA

$W = \int_i^f p \, dV = p \cdot \underbrace{A \cdot dx}_{F \cdot \text{Spostamento}}$ trasf reversibile



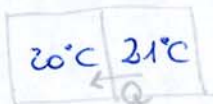
Sostanza pura, 1 sola fase
 $Q = \int T \, dS$

Condizioni per reversibilità

- la differenza P fra il sistema e l'ambiente circostante è infinitesimamente piccola
- la differenza di T fra sistema e ambiente è infinitesimamente piccola

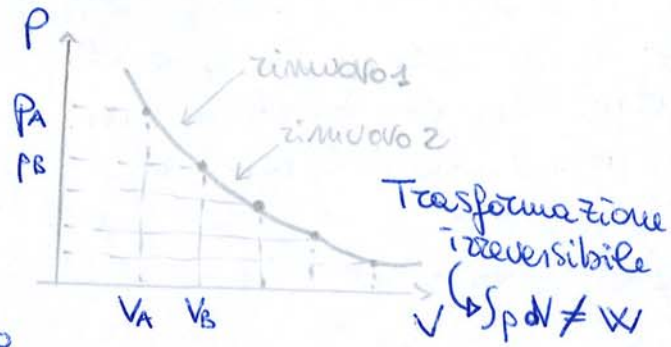
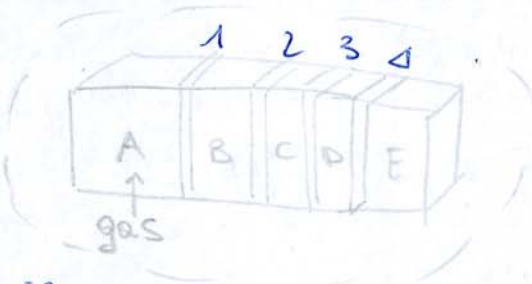
Se rispettate gli scambi di energia sono reversibili e in ogni istante il sistema può tornare allo stato iniziale.

W, Q scambi di energia, non sono proprietà intrinseche del sistema



T3
LIBRI
Levine, Physical Chemistry
De Hoff, Thermodynamics
in Materials Science

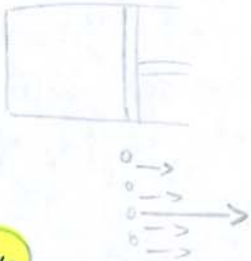
ESPANSIONE LIBERA



il gas non ha esercitato lavoro

gas solo in A, zimuovo 1 e si espande variando i suoi p e V, lo faccio più volte per disegnare il grafico dell'espansione libera

INTERPRETAZIONE TOCCOLARE DI CALORE E LAVORO



W, trasferimento di energia che spicca il moto ordinato delle molecole

Q, trasferimento di energia che spicca il moto caotico delle molecole (agitazione termica)

Trasferimento di W o $Q \rightarrow \Delta U$ posseduto dal sistema
 EN INTERNA, intrinseca del sistema dovuta ai legami (funzione di stato) intramolecolari degli atomi

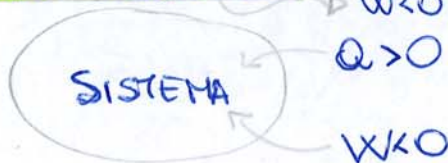
\rightarrow cioè dipende solo dallo stato termodinamico del sistema in quell'istante

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Principio di conservazione dell'energia in un sistema CHIUSO, $n = \text{cost}$

$\Delta U = Q - W$ con $n = \text{cost}$!

Q e W sono 2 modi equivalenti di variare U di un sistema



4 Un gas a 0,7 bar occupa 0,09 m³, viene compresso reversibilmente fino alla pressione di 3,5 bar con una legge di compressione $p \cdot \hat{V}^n = \text{cost}$. Viene riscaldato a $V = \text{cost}$ fino a 4 bar.

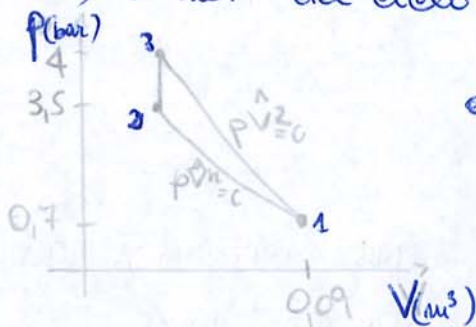
Il suo \hat{V} specifico è 0,5 m³/kg, infine con un'espansione reversibile $p \hat{V}^2 = \text{cost}$ il gas torna allo stato iniziale.

Schematizzare il processo sul diagramma pV e calcolare:

- a) massa di gas
- b) valore n delle legge
- c) W netto del ciclo

$$V = m \cdot \hat{V} = \text{kg} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$V_3 = m \cdot \hat{V}$$



$$a) p_1 V_1^2 = p_3 V_3^2$$

$$p_1 V_1^2 = p_3 \hat{V}^2 \cdot m^2$$

$$m = \sqrt{\frac{p_1 V_1^2}{p_3 \hat{V}^2}} = \sqrt{\frac{p_1}{p_3}} \cdot \frac{V_1}{\hat{V}} = \sqrt{\frac{0.7 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5}} \cdot \frac{0.09}{0.5}$$

$$m = 0,0753 \text{ kg}$$

$$b) V_2 = V_3 = m \hat{V} = 0,0753 \cdot 0,5 = 0,03765 \text{ m}^3 = 0,0377 \text{ m}^3$$

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n$$

$$\log \frac{p_1}{p_2} = n \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$n = \frac{\log p_1/p_2}{\log V_2/V_1} = 1,85 < 2$$

↓
vedi
corve

$$c) \sum_{\text{cycle}} W = W_{12} + W_{23} + W_{31}$$

$\begin{matrix} \swarrow \\ = 0 \\ \nwarrow \\ \leftarrow V = \text{cost} \end{matrix}$

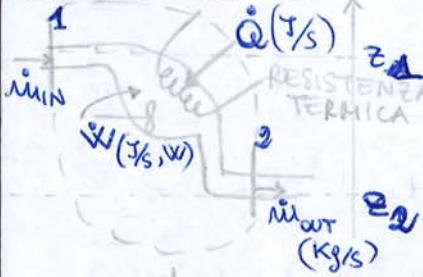
$$W_{12} = \int_1^2 p dV = \int_{0,09}^{0,0377} \frac{\text{cost}}{\hat{V}^{1,85}} dV = p_1 V_1^{1,85} \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1,85} \left[\frac{1}{-1,85+1} V^{(-1,85+1)} \right]_{0,09}^{0,0377}$$

$$= -8120 \text{ J}$$

$$W_{31} = \int_3^1 p dV = \int_{0,0377}^{0,09} \frac{\text{cost}}{\hat{V}^2} dV = p_1 V_1^2 \left[\frac{1}{-2+1} \cdot V^{-1} \right]_{0,0377}^{0,09} = p_1 V_1^2 \left[-\frac{1}{V} \right]_{0,0377}^{0,09} = 8740 \text{ J}$$

$$W = -8120 + 8740 = 620 \text{ J}$$

BILANCIO DI ENERGIA



(caso generico $\dot{m}_{IN} \neq \dot{m}_{OUT}$ FORMULA PRECEDENTE)
 Nei sist da noi considerati: solo W meccanico

ENERGIA: atomi legati, interazioni tra molecole, ecc.

ENERGIE IN GIOCO:

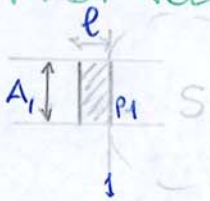
- U energie interne
- $\frac{c^2}{2}$ en. cinetica ($c = \text{velocità} = \frac{m}{s}$)
- $z g$ en. potenziale

CASO DI Condizioni stazionarie $\rightarrow \frac{dm}{dt} = 0 \rightarrow \dot{m}_{IN} = \dot{m}_{OUT} = \dot{m}$

ENERGIA IN INGRESSO:

- 1) $\dot{Q} \left(\frac{J}{s} \right)$ PORTATA DI CALORE (o POTENZA TERMICA) RESIST. TERMICA
- 2) \dot{W} PORTATA DI LAVORO (o POTENZA MECCANICA) ELICA
- 3) $\dot{m} \left(\hat{U}_1 + \frac{c_1^2}{2} + z_1 g \right) = \text{EN PORTATA DALLA MASSA 1}$

EN. DI VOLUME IN INGRESSO IN UNA SEZIONE



il volume V_1 per entrare nel sistema e attraverso la sez 1, deve vincere l'opposizione della P_1

$$P_1 \cdot A_1 \cdot l = P_1 \cdot V_1 = P_1 \hat{V}_1 \cdot m$$

$$Pa \cdot m^3 = \frac{N}{m^2} \cdot m^3 = Nm = J$$

1) $\dot{m} (\hat{V}_1 P_1) \frac{J}{s} = \text{EN PER INGRESSO IN SEZIONE}$

ENERGIA IN USCITA:

- 1) $\dot{m} \left(\hat{U}_2 + \frac{c_2^2}{2} + z_2 g \right) = \text{EN IN USCITA IN 2 ATTRAVERSO LA MASSA}$
- 2) $\dot{m} (P_2 \hat{V}_2)$

$$\frac{dQ}{dt} + \sum \dot{Q}_{OUT} = \sum \dot{Q}_{IN} + \dot{Q}_{gen}$$

↳ l'ENERGIA NON SI GENERA

$$\dot{m} \left(\hat{U}_1 + \frac{c_1^2}{2} + z_1 g + P_1 \hat{V}_1 \right) + \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left(\hat{U}_2 + \frac{c_2^2}{2} + z_2 g + P_2 \hat{V}_2 \right)$$

ENTALPIA DEFINIZIONE, NO FORMULA RICAVATA

$$H = U + PV$$

STEADY-FLOW EQUATION EQ PER UN SIS. STAZIONARIO

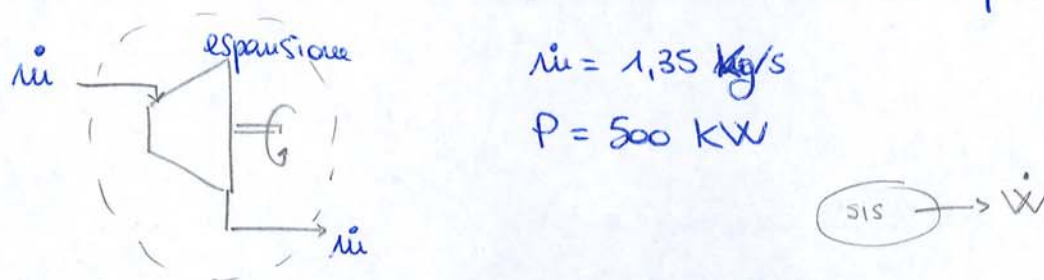
$$\dot{m} \left(\hat{H}_1 + \frac{c_1^2}{2} + z_1 g \right) + \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left(\hat{H}_2 + \frac{c_2^2}{2} + z_2 g \right)$$

Una turbina a vapore riceve una portata di vapore di 1,35 kg/s e sviluppa una potenza di 500 kW.

Le dissipazioni termiche nella turbina sono trascurabili
Calcolare

a) la variazione di entalpia specifica del vapore nella turbina quando la velocità e l'elevazione in ingresso e uscita dalle turbina sono circa costanti

b) la variazione di entalpia specifica del vapore quando la velocità del vapore in ingresso 60 m/s, in uscita 360 m/s e l'alimentazione del vapore si trova 3 m sopra l'uscita



$$\dot{m} = 1,35 \text{ kg/s}$$

$$P = 500 \text{ kW}$$

a)

$$\dot{m} \left(\hat{H}_1 + \frac{C_1^2}{2} + z_1 g \right) + \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left(\hat{H}_2 + \frac{C_2^2}{2} + z_2 g \right)$$

$$\dot{m} \left(\hat{H}_1 + \frac{C_1^2}{2} \right) - \dot{W} = \dot{m} \hat{H}_2$$

$$-\dot{W} = \dot{m} \Delta \hat{H}$$

$$-\frac{500 \cdot 10^3}{1,35} = \Delta \hat{H} = -370,70 \text{ kJ/kg}$$

b)

$$\dot{m} \left(\hat{H}_1 + \frac{C_1^2}{2} + z_1 g \right) - \dot{W} = \dot{m} \left(\hat{H}_2 + \frac{C_2^2}{2} \right)$$

$$\dot{m} \left(\hat{H}_1 + \frac{60^2}{2} + 3g \right) - 500 \cdot 10^3 = \dot{m} \left(\hat{H}_2 + \frac{360^2}{2} \right)$$

$$-500 \cdot 10^3 = \dot{m} \left(\Delta \hat{H} + \frac{360^2}{2} - \frac{60^2}{2} + 3g \right)$$

$$-\frac{500 \cdot 10^3}{1,35} = \Delta \hat{H} + 64800 - 1800 + 29,4$$

$$\left(-63,029 - 370,70 \right) 10^3 = \Delta \hat{H} = -433,729 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

CAPACITÀ TERMICA

$$C = \frac{dQ}{dT} ; \hat{C} = \frac{d\hat{Q}}{dT}$$

NB: NB FUNZIONE DI STATO

le ne sono infinite e dipendono dal tipo di trasformazione

Storiamo C a V cost o p cost

$$\hat{C}_V = \frac{d\hat{Q}_V}{dT} \quad ; \quad \hat{C}_P = \frac{d\hat{Q}_P}{dT}$$

$$d\hat{U} = d\hat{Q} - d\hat{W} \quad \text{a V cost} \Rightarrow d\hat{Q}_V = d\hat{U} \Rightarrow \hat{C}_V = \left(\frac{d\hat{U}}{dT} \right)_V$$

a p cost

$$dU = dQ - dW = dQ - p dV$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

$$dH = dU + p dV + \cancel{V dp}$$

||
p=cost

$$dH - p dV = dQ - p dV \Rightarrow \text{a p=cost} \quad d\hat{H} = d\hat{Q}_P$$

$$\hat{C}_P = \left(\frac{d\hat{H}}{dT} \right)_P$$

$$dQ_p = m \hat{C}_P dT$$

$$dQ_v = m \hat{C}_V dT$$

gas perfetto $\rightarrow \begin{cases} \hat{C}_P = \text{cost} \\ \hat{C}_V = \text{cost} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} Q_p = m \hat{C}_P \Delta T \\ Q_v = m \hat{C}_V \Delta T \end{cases}$

Per sostanze reali:

$$\hat{C}_P = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

\rightarrow varia secondo una legge delle temp
a, b, c sono costanti specifiche della sostanza

$$d\hat{U} = d\hat{Q}_V = \int \hat{C}_V dT \xrightarrow{\hat{C}_V \text{ cost}} \hat{U} = \hat{C}_V T + K$$

||
cost di integrazione

con $\hat{U} = 0$ a $T = 0$

$$\downarrow$$

$$K = 0$$

$$\downarrow$$

$$\hat{U} = \hat{C}_V T$$

Legge di Joule

gas perfetto monoatomico

3 gradi di libertà → solo moto traslatorio

$$\tilde{U} = 3 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \frac{3}{2} RT \Rightarrow \tilde{C}_v = \frac{3}{2} R \Rightarrow \tilde{C}_p = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{U} = \tilde{C}_v T$$

gas perfetto BIATOMICO

3 gradi libertà della traslazione + 2 gradi libertà per rotazione

$$\tilde{U} = 5 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \tilde{C}_v T \Rightarrow \tilde{C}_v = \frac{5}{2} R \Rightarrow \tilde{C}_p = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$$

(Per molecola triatomica lineare, uguale a biatomica)

gas perfetto POLIATOMICO NON LINEARE

3 gr libertà traslazione + 3 gradi libertà rotazione

$$\tilde{U} = 6 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \tilde{C}_v T \Rightarrow \tilde{C}_v = 3R \Rightarrow \tilde{C}_p = 4R$$

$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} > 1$ **COEFFICIENTE ISOENTROPICO**

Relazione tra C_p e C_v per qualsiasi sostanza

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

$H \equiv U + pV$
definizione

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

$$U = U(T, V)$$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ vale in generale perché funzione di stato, perciò il differenziale è esatto

$\Rightarrow p$ costante $dU_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_p \right] \cdot \frac{1}{dT_p}$

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

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

gas perfetto monoatomico

3 gradi di libertà \rightarrow solo moto traslatorio

$$\tilde{U} = 3 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \frac{3}{2} RT \Rightarrow \tilde{C}_V = \frac{3}{2} R \Rightarrow \tilde{C}_P = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{U} = \tilde{C}_V T$$

gas perfetto BIATOMICO

3 gradi libertà della traslazione + 2 gradi libertà per rotazione

$$\tilde{U} = 5 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \tilde{C}_V T \Rightarrow \tilde{C}_V = \frac{5}{2} R \Rightarrow \tilde{C}_P = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$$

(Per molecola triatomica lineare, uguale a biatomica)

gas perfetto POLIATOMICO NON LINEARE

3 gr libertà traslazione + 3 gradi libertà rotazione

$$\tilde{U} = 6 \left(\frac{1}{2} RT \right) = \tilde{C}_V T \Rightarrow \tilde{C}_V = 3R \Rightarrow \tilde{C}_P = 4R$$

$\gamma = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_V} > 1$ **COEFFICIENTE ISOENTROPICO**

Relazione tra C_p e C_v per qualsiasi sostanza

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

$H \equiv U + pV$
definizione

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

$U = U(T, V)$

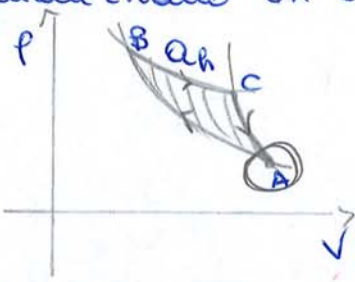
$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ (vale in generale perché funzione di stato, perciò il differenziale è esatto)

$\Rightarrow p$ costante $dU_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_p \right] \cdot \frac{1}{dT_p}$

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

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

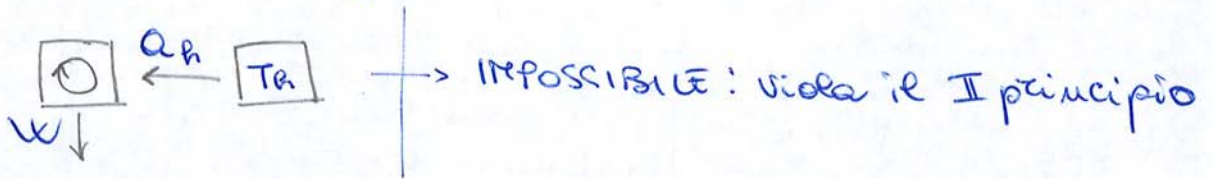
Analizziamo un sistema PV con trasformazioni adiabatiche



- AB $pV^\gamma = \text{cost}$ adiabatica
- BC $T_B = T_C$ isoterma
- CA $pV^\gamma = C_1$ adiabatica

Dal punto di vista termodinamico: AB e CA con $pV^\gamma = C$, non si possono incrociare.

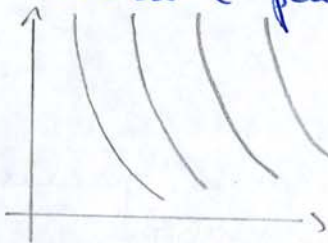
Una trasformazione del genere sarebbe del tipo



→ conseguenza dell'enunciato KP:

"non è possibile avere due processi adiabatici reversibili che passino per lo stesso stato termodinamico"

→ due adiabatiche reversibili saranno sempre distanti senza pt comuni → deriva dall'impossibilità di prelevare calore e produrre solo lavoro.



→ serie di adiab

→ ci suggerisce che una proprietà resta costante e' ENTROPIA

DURANTE UN'ADIABATICA REVERSIBILE, IN UN SISTEMA CHIUSO, L'ENTROPIA RESTA COSTANTE

Sist chiuso, trasf. adiabatica $\Rightarrow \Delta S = 0$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{dT}$$

ESERCIZI

Quando un certo gas perfetto viene scaldato a pressione costante da 15°C a 95°C, il calore richiesto è pari a 1136 kJ/kg. Quando lo stesso gas viene scaldato a volume costante tra le stesse temperature il calore ~~scaldato~~ richiesto è 808 kJ/kg. Calcolare \hat{C}_p , \hat{C}_v , γ e il peso molecolare del gas.

$$\hat{C}_p = \frac{d\hat{Q}_p}{dT} = \frac{1136 \cdot 10^3}{(95-15)} = 14200 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$\hat{C}_v = \frac{d\hat{Q}_v}{dT} = \frac{808 \cdot 10^3}{80} = 10100 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$\gamma = \frac{\hat{C}_p}{\hat{C}_v} = \frac{14200}{10100} = 1,4 \quad \text{gas BIATOMICO}$$

$$\begin{cases} \frac{C_v}{n} = \frac{5}{2} R & \frac{10100 \text{ m}}{n} = \frac{5}{2} R \\ \frac{C_v}{m} = 10100 \end{cases}$$

Scritto !!

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

$$\hat{C}_p \text{ MW} = \hat{C}_v \text{ MW} + R \quad \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\text{MW} = \frac{R}{\hat{C}_p - \hat{C}_v} = \frac{8,314}{14,2 - 10,1} = 2 \quad \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

Una certa quantità di un gas perfetto viene compressa dalle condizioni iniziali di 0,085 m³ a 1 bar alle condizioni finali di 0,034 m³ e 3,9 bar. Il \hat{C}_v è pari a 0,724 kJ/kgK e il \hat{C}_p è pari a 1,020 kJ/kgK.

L'incremento di temperatura osservato è 146 K.

Calcolare la massa del gas presente e l'incremento di energia interna

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4 \quad \text{gas biatomico}$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{P_2 V_2}{R (T_1 + 146)}$$

$$P_1 V_1 (T_1 + 146) = P_2 V_2 T_1$$

$$T_1 (P_1 V_1 - P_2 V_2) = - \frac{146 P_1 V_1}{P_1 V_1 - P_2 V_2}$$

T10B

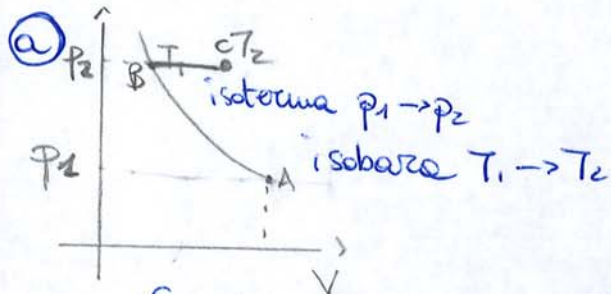
1 mole

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= 25^\circ\text{C} \\ P_1 &= 10^5 \text{ Pa} \\ T_2 &= 300^\circ\text{C} \\ P_2 &= 10^6 \text{ Pa} \end{aligned} \right\}$$

gas
ri-scaldato
e compresso

Calcolare $W, Q, \Delta U$

$$\tilde{C}_p = 38 \text{ J/mole} \cdot \text{K} \quad \tilde{C}_v = \tilde{C}_p - R = 38 - 8,31 = 29,69$$



$$\begin{array}{r} 300 \\ 273 \\ \hline 573 \end{array}$$

$$W = \int p dV \Rightarrow \text{ISOTERMA } W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \frac{V_2}{V_1} = nRT \log \left(\frac{nRT_2}{P_2} \cdot \frac{P_1}{nRT_1} \right)$$

Q_{TOT}

$$W = \frac{n-1}{n} RT \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{1-1}{1} \cdot 1,831 \cdot 298 \cdot \ln \frac{10^6 \cdot 10^{-1}}{10^5}$$

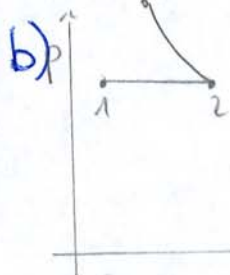
$$W_c = 5702,07 \text{ J} = -5702,07 \text{ J}$$

$$W_{isobara} = P \Delta V = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_2} \right) = nR(T_2 - T_1) = 1,831 \cdot 275 = 2285,25 \text{ J}$$

$$W_{tot} = W_c + W_{isobara} = -3416,82 \text{ J}$$

$$\Delta U = \tilde{C}_v \Delta T = \frac{\tilde{C}_p - R}{n} \Delta T = 29,69 \text{ J/K} \cdot 275 \text{ K} = 8164,75 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q - W \rightarrow Q = \Delta U + W = 8164,75 - 3416,82 = 4747,93 \text{ J}$$



$$\frac{nRT}{V} \quad P V = nRT$$

$$W_{12} = P \Delta V = 10^5 \cdot \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right) = nR(T_2 - T_1) = 2285,25$$

$$W_{23} = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT_2 \log \frac{V_2}{V_B} = nRT_2 \ln \left(\frac{nRT_2}{P_2} \rightarrow \frac{nRT_2}{nRT_2} \right) = -10969,34 \rightarrow W_{tot} = -8684,08 \text{ J}$$

$PV^\gamma = \text{cost}$

$\gamma = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{38}{38 - 8,314} = 1,28$

$P\tilde{V}^\gamma = \text{cost}$

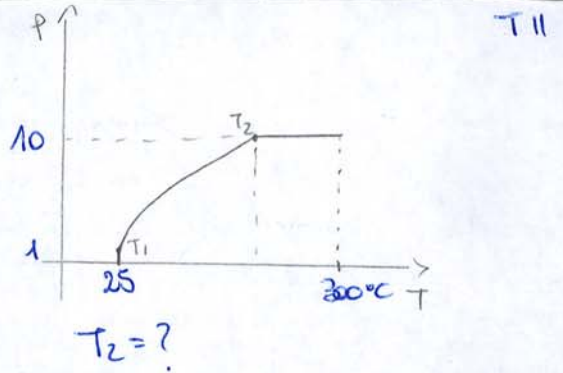
$P\left(\frac{RT}{P}\right)^\gamma = \text{cost}$

$P_1^{-\gamma} T_1^\gamma = \text{cost} \rightarrow P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2 \rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298,15 \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{-0,28}{1,28}} \stackrel{\approx}{=} 220^\circ\text{C}$

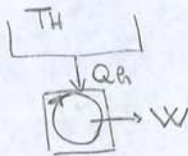
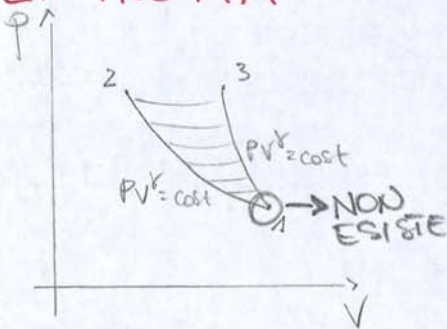
$W_{cl} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{\text{Cost}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$

$PV^\gamma = C \Rightarrow PV^{\gamma-1} \cdot V = C \Rightarrow PV = C V^{1-\gamma}$

$W_{cl} = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{R}{1-\gamma} (\gamma T_2 - \gamma T_1) = 5798 \text{ J}$



ENTROPIA



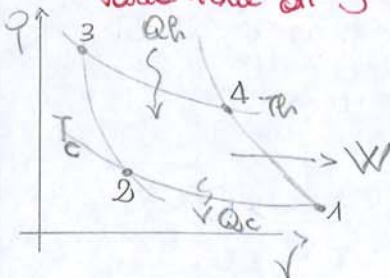
$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

Entropia è una funzione di stato

$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$

Se dimostro che lungo un ciclo $dS=0$ dimostro che S è una funzione di stato

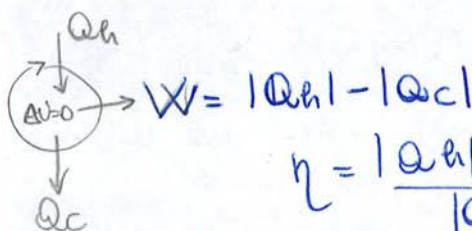
Variatione di S lungo il ciclo di Carnot



$\oint S = \frac{|Qh|}{T_h} - \frac{|Qc|}{T_c} = 0 \rightarrow \text{dimostrare!}$

2-3 $dQ=0 \rightarrow dS=0$

RICORDA $\eta = \frac{W}{Qh} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ EFFICIENZA DI CARNOT



$\eta = \frac{|Qh| - |Qc|}{|Qh|} = 1 - \frac{|Qc|}{|Qh|}$

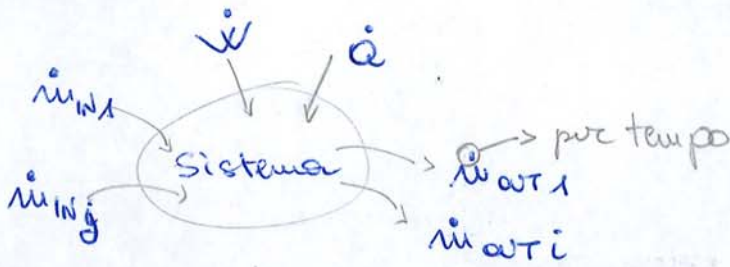
è uguale

$1 - \frac{|Qc|}{|Qh|} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

$\frac{|Qc|}{T_c} = \frac{|Qh|}{T_h} \rightarrow \oint S = 0!$

Abbiamo dimostrato che vale nel ciclo di Carnot, bisogna generalizzare ↓

BILANCIO DI S PER UN SISTEMA APERTO



$$S = \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$$

accumulo + uscita = entrate + generazione } bilancio di proprietà generale

PER SIST. APERTO

$$\frac{dS}{dt} + \sum_{i=1}^k (\dot{m}_i \hat{S}_i)_{out} = \sum_j (\dot{m}_j \hat{S}_j)_{in} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen}$$

$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{K \cdot kg} = \frac{J}{s} = \dot{S}$

velocità di generazione di S

SIS ISOLATO $\sum_i = 0; \sum_j = 0; \frac{\dot{Q}}{T} = 0$ il sistema non scambia massa e calore

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{gen} \xrightarrow{\text{Integro}} \int \dot{S}_{gen} dt = S_{gen} \rightarrow \Delta S = S_{gen} \geq 0$$

NB

NB $S_{gen} = 0$ processo **REVERSIBILE**
 $S_{gen} > 0$ processo **IRREVERSIBILE** e misura l'irreversibilità

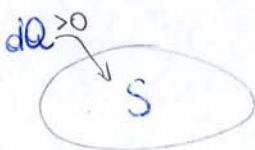
SIS CHIUSO $\sum_i = 0; \sum_j = 0$ non scambia massa, calore si

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen}$$



$$\Delta S_{universo} > 0$$

DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS



Sist chiuso $m = \text{cost}$

dS = variazione entropia del sistema

dS' = variazione di entropia dell'ambiente

SISTEMA + AMBIENTE = SIST ISOLATO $\Rightarrow dS + dS' \geq 0$

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

S chiuso, $p = \text{cost}$ $dQ_p = dH \rightarrow dS_p - \frac{dH}{T} \geq 0$

$H = \text{cost} \rightarrow T dS_p \geq dH = 0 \rightarrow \boxed{dS_{p,H} \geq 0}$

S chiuso, $p = \text{cost}, S = \text{cost} \quad \boxed{dH_{p,S} \leq 0}$

ENERGIA LIBERA

S chiuso, $V = \text{cost}$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad dU - dST \leq 0$$

DEF. ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

$$\Rightarrow \boxed{A \equiv U - TS}$$

funz di stato perché entrambe di funz di stato

di differenziale

$$dA = dU - TdS - SdT$$

↓ con $T = \text{cost}$

$$\boxed{dA_{V,T} = dU - TdS} \text{ con } T = \text{cost} \Rightarrow dA_{V,T} \leq 0$$

↙ i processi spontanei prevedono una diminuzione di A

↘ parametro più facile da verificare!

ESERCIZI

1) $0,006 \text{ m}^3$ di N_2 contenuti in un serbatoio rigido a $1,04 \text{ bar}$ e 15°C viene riscaldato reversibilmente alla temperatura di 90°C . Calcolare la variazione dS e il calore fornito. N_2 si comporta come un gas perfetto, $\gamma = 1,4$

$V = \text{cost}$
 $W = 0$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,04 \cdot 10^5 \cdot 0,006}{0,082 \cdot (15+273)} = 0,26 \text{ mol}$$

$$\Delta U = Q_v = c_v n \Delta T = 405,3 \text{ J}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v n dT}{T}$$

$$S = \int_1^2 \frac{c_v n dT}{T} = c_v n \log\left(\frac{90+273}{15+273}\right) = 1,25 \text{ J/K}$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

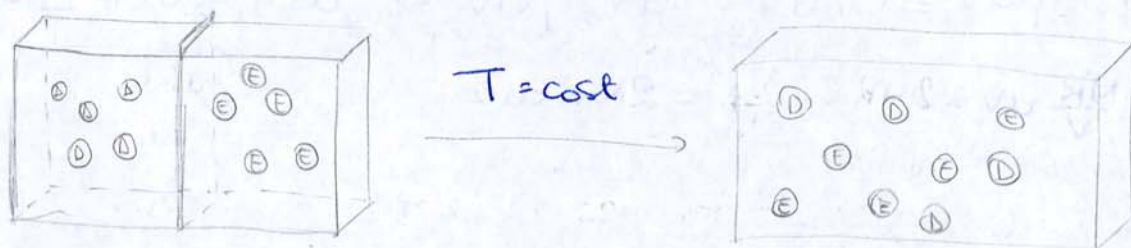
$T, p = \text{cost} \quad dQ_p - T ds \leq 0$
 $dH - T ds \leq 0 \Rightarrow dG \leq 0$

$G \equiv H - TS$ EN. LIBERA DI GIBBS

G minima dell'equilibrio termal.

- Funz di stato
- Principio "0" $\rightarrow T$
 - Principio "1" $\rightarrow U$
 - Principio "2" $\rightarrow S$
 - Definizioni $\rightarrow H, A, G$

Natura fisica dell'entropia \rightarrow Eq. di Boltzmann



$6 \cdot 10^{23}$ molecole gas D = 1 mole
 $6 \cdot 10^{23}$ molecole gas E = 1 mole

Equilibrio termodinamico $\left\{ \begin{array}{l} S \text{ massime} \\ \text{probabilità massime} \end{array} \right. \Rightarrow S = f(p)$
↑ probabilità

$h(p_1 + p_2) = f(p_1) + g(p_2) \rightarrow h(p_1 \cdot p_2) = f(p_1) + g(p_2)$
 $\rightarrow p_{1+2} = p_1 \cdot p_2$



catena polimerica
composta da n
segmenti, ciascuno
di lunghezza "a"

n_+ → segmenti rivolti verso l'alto
 n_- → segmenti rivolti verso il basso
 x → distanza fra le due
estremità della catena

$$n = n_+ + n_- \quad x = a(n_+ - n_-)$$

$$n_+ = n - n_-$$

$$n_- = n - n_+$$

$$x = a(n - n_- - n_-) = a(n - 2n_-)$$

$$n_- = (na - x) / 2a$$

$$x = a(n_+ - n + n_+) = a(2n_+ - n)$$

$$n_+ = (na + x) / 2a$$

n fissato

$$\Phi = \frac{n!}{n_+! \cdot n_-!} \quad \left(\text{otengo } x \text{ in certi modi con combinazioni di } n \right)$$

$(\Phi, T \text{ cost}) \Rightarrow G \text{ minima}$
probabilità di aver una catena di lunghezza x con
 n_+ seg verso l'alto e n_- seg verso il basso

ENTROPIA
DELLA CATENA

$$S = k_B \ln \left(\frac{n!}{n_+! n_-!} \right) = k_B \ln(n!) - k_B \ln(n_+!) - k_B \ln(n_-!) =$$

$$\downarrow \ln(n!) \approx n \ln n - n$$

$$S = k_B [n \ln n - n - (n_+ \ln n_+ - n_+) - (n_- \ln n_- - n_-)] =$$

$$= k_B [n \ln n - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-] = k_B [(n_+ + n_-) \ln n - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-]$$

$$= +k_B \left[n_+ \ln \frac{n}{n_+} + n_- \ln \frac{n}{n_-} \right] = k_B \left[\frac{na+x}{2a} \ln \left(\frac{na+x}{2na} \right) + \frac{na-x}{2a} \ln \left(\frac{na-x}{2na} \right) \right]$$

tranne x tutte costanti,
 x tale perché S sia max

$$S = k_B \left[\frac{na+x}{2a} \ln \left(\frac{na+x}{2na} \right) + \frac{na-x}{2a} \ln \left(\frac{na-x}{2na} \right) \right]$$

$\Delta H = n \cdot \Delta e_{\sigma}$ → energia di formazione di una lacuna (presupponiamo che non ci sia interazione tra le vacanze)
cost + vacanze
↓ solo abb. stante contane

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{(N+n)!}{N! \cdot n!} \right)$$

NB: $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$= k_B [(N+n) \ln(N+n) - N - n - N \ln N + N - n \ln n + n]$$

$$= k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

$$\Delta G = n \Delta e_{\sigma} - k_B T [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right) = 0$ condizione che ΔG sia minima per un numero di vacanze di equilibrio

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta e_{\sigma} - k_B T \left[\ln(N+n) + \frac{(N+n)}{(N+n)} - \ln n - \frac{1}{n} \right] =$$

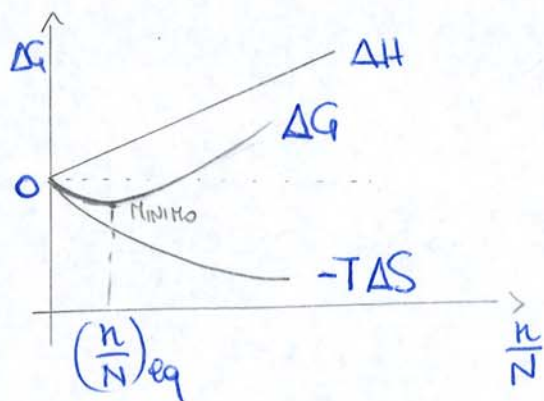
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta e_{\sigma} - k_B T \ln \frac{N+n}{n}$$

generalmente $N \gg n$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta e_{\sigma} + k_B T \ln \frac{n}{N} = 0$$

$$k_B T \ln \frac{n}{N} = -\Delta e_{\sigma}$$

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta e_{\sigma}}{k_B T}\right) \Rightarrow \frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0 \Rightarrow \text{EQUIL}$$



$$\Delta S_A = \frac{P_A V_A}{R T_A} \left[\frac{5}{2} R \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \right] = 1348 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S_B = \frac{P_B V_B}{R T_B} \left[\frac{5}{2} R \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + R \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \right] = 1000 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 1348 + 1000 = 2348 \text{ J/molK}$$

2) 20 moli di CO₂ vengono riscaldate da 30 a 300°C. da p_i = 1 atm e p_f = 15 atm. Calcolare le variazioni ΔU, ΔS e ΔH di CO₂.
 assumendo che \tilde{C}_p sia espressa dal $\frac{\tilde{C}_p}{R} = 5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3} T - \frac{1,157 \cdot 10^5}{T^2} \text{ (T in K)}$

$$\Delta U = n \tilde{C}_V \Delta T = 20$$

$$\tilde{C}_V = \tilde{C}_p + R =$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n \tilde{C}_V T_2 = n \tilde{C}_V T_1 = 20 (\tilde{C}_V T_2 - \tilde{C}_V T_1)$$

$$\frac{\tilde{C}_p}{R}(T_2) = 5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3} \cdot 573 - \frac{1,157 \cdot 10^5}{573^2} =$$

$$\frac{\tilde{C}_p}{R}(T_1) = 5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3} \cdot 313 - \frac{1,157 \cdot 10^5}{313^2} =$$

$$\tilde{C}_V(T_2) = \tilde{C}_p(T_2) + R$$

$$\tilde{C}_V(T_1) = \tilde{C}_p(T_1) + R$$

Soluzione

$$dH = N \tilde{C}_p dT \rightarrow \int dH = \int N \tilde{C}_p dT \Rightarrow \Delta H = NR \int_{T_1}^{T_2} \frac{\tilde{C}_p}{R} dT =$$

$$\Delta H = NR \left[a \Delta T + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + c \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] = 248100 \text{ J}$$

$$H = U + pV \rightarrow U = H - pV \rightarrow dU = dH - d(pV) \rightarrow dU = dH - d(NRT) =$$

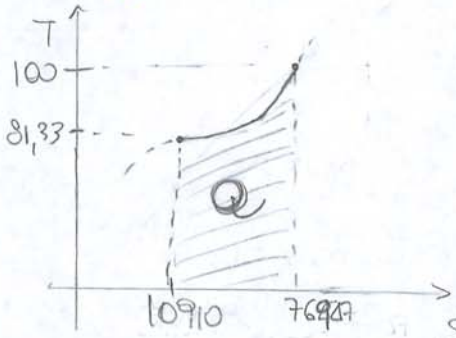
$$dU = dH - d(NRT) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - NR \Delta T \text{ metodo 1}$$

$$\Delta U = \int N \tilde{C}_V dT = N \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_V dT \text{ metodo 2}$$

$$dU = TdS - pdV \rightarrow dU = dH - pdV - VdP \rightarrow TdS = dH - VdP$$

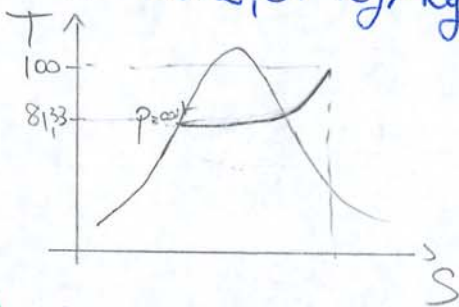
ESERCIZI

1) Del vapore a 0,5 bar e 100°C deve essere completamente condensato in un processo reversibile a $p = \text{cost}$. Calcolare il calore sviluppato per kg di vapore e la sua variazione di entropia. Schematizzare il processo sul diagramma TS e indicare l'area che rappresenta il calore ceduto dal vapore.



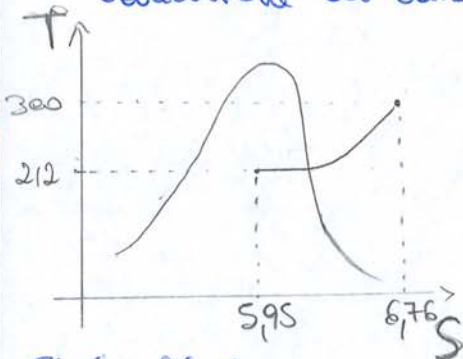
$\text{bar} \rightarrow \text{Pa}$
 $0,5 \rightarrow 50 \cdot 10^3$
 $S = \frac{Q}{T}$
 → Stato iniziale
 $T = 100^\circ\text{C}$ $P = 0,05 \text{ MPa}$
 $\hat{H}_i = 2682,5 \text{ kJ/kg}$
 $\hat{S}_i = 7,6947 \text{ kJ/kgK}$
 → Stato finale (condensato: liquido!!!)
 $\hat{H}_f = 340,49 \text{ kJ/kg}$
 $\hat{S}_f = 10910 \text{ kJ/kgK}$
 ↑
 liquido

$\hat{Q}_p = \Delta \hat{H}$
 $\hat{Q}_p = 340,49 - 2682,5 = -2342,01 \text{ kJ/kg}$



fractione in massa

2) 1 kg di vapore a 20 bar, titolo 0,9, viene scaldato reversibilmente a $p = \text{cost}$ fino a $T = 300^\circ\text{C}$. Calcolare il calore fornito al, la variazione di entropia del vapore e rappresentare sul diag. TS



$\text{bar} \rightarrow \text{Pa}$
 $20 \rightarrow 20 \cdot 10^5 \rightarrow 20$

Stato iniziale
 $\hat{H}_i = 0,90 \hat{H}_v + 0,1 \hat{H}_l$ $T = 212,42^\circ\text{C}$
 $= 0,90 \cdot 2799,5 + 0,1 \cdot 908,79 = 2610,429$
 $\hat{H}_p = 3023,5 \text{ kJ/kg}$ $\hat{S}_i = 0,9 \cdot 6,3109 + 0,1 \cdot 2,1474 = 5,95155$

Stato finale

$S_f = 2,4474 \text{ kJ/kgK}$

$\Delta \hat{S} = 6,7664 - 5,95155 = 0,81485 \text{ kJ/kgK}$

con $T_f = 300^\circ\text{C}$

$\hat{Q}_p = \Delta \hat{H} = \hat{H}_p - \hat{H}_i = 3023,5 - 2610,429 = 413,071$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT = \underbrace{TdS - PdV}_{TdS - PdV} - TdS - SdT =$$

$$\boxed{dA = -SdT - PdV} \quad A(T, V)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad \text{TERZA REL MAXWELL}$$

$$dA = \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T}_{-P} dV$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = \underbrace{TdS + Vdp}_{TdS + Vdp} - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

$$G(T, P)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad \text{QUARTA REL MAXWELL}$$

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

- 1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ $dU = TdS - PdV$
- 2) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ $dH = TdS + Vdp$
- 3) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ $dA = -SdT - PdV$
- 4) $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = +\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $dG = -SdT + Vdp$
- RELAZIONI DI MAXWELL (Relazioni tra pendenze delle curve)

Coefficiente di espansione termica

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

Compressibilità isoterma (K_T)

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

sempre < 0 V e P inversamente proporzionali
bilanciate, così che $K_T > 0$

T20

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = \frac{\alpha^2 V T}{K_T} \quad \rightarrow \text{di uno stesso}$$

Ricorda:

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

$$d\tilde{U} = T d\tilde{S} - p d\tilde{V} \rightarrow \tilde{U} = \tilde{U}(S, V) \quad d\tilde{V}$$

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

$$\begin{aligned} & \rightarrow c_v dT = T dS - p dV \\ & \downarrow \\ & \frac{c_v}{T} \end{aligned}$$

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

$$d\tilde{U} = T \left[\frac{\tilde{C}_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V d\tilde{V} \right] - p d\tilde{V}$$

$$d\tilde{U} = \tilde{C}_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - p \right] d\tilde{V}$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_p - \tilde{C}_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - p \end{aligned}$$

Regola del triplo prodotto

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1 \quad x = x(y, z) \quad \begin{matrix} x = P \\ y = T \\ z = V \end{matrix}$$

la applichiamo

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(T \frac{\alpha}{K_T} - p \right)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_p - \tilde{C}_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\ &= \left(\frac{\alpha T}{K_T} - p + p \right) \alpha V = \frac{\alpha^2 V T}{K_T} \end{aligned}$$

$$dU = Q - \cancel{W} = 0 \quad \text{freest}$$

$$dU = (\tilde{C}_P - P\alpha) dT + V(k_T P - T\alpha) dP$$

\downarrow
 $= 0$

$$\int dU = \int V(k_T P - T\alpha) dP \rightarrow \Delta U = \left[\frac{1}{2} P^2 \tilde{V} k_T - \tilde{V} T \alpha P \right]_1^2$$

$$= \frac{1}{2} 5000^2 \cdot 7,01 \cdot 10^{-6} - 0,731 \cdot 10^{-6} - 100 \approx$$

$$N = \frac{300}{63,546} = 4,72 \text{ mol}$$

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

$$K_T dP = - \frac{dV}{V} \Rightarrow K_T (P_2 - P_1) = - \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_1 = N \tilde{V} = 4,72 \cdot 7,01 \cdot 10^{-6} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

a) $d\tilde{Q} = T d\tilde{S}$

$\underbrace{dT, dP}$

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

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{V} dP - C_P dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\tilde{V}}{T}$$

$$d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_P}{T} dT - \frac{\tilde{V}}{T} dP$$

$$d\tilde{Q} = T \left(\frac{\tilde{C}_P}{T} dT - \frac{\tilde{V}}{T} dP \right) = - \tilde{V} dP \rightarrow Q = - \tilde{V} (P_2 - P_1) = - 52,7 \text{ J}$$

b) $W = ?$

$$W = \int P dV$$

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow d\tilde{V} = - K_T \tilde{V} dP$$

$$d\tilde{W} = P d\tilde{V} = - K_T P \tilde{V} dP$$

$$W = N \tilde{W} = - K_T \tilde{V} \left(\frac{P_2^2}{2} - \frac{P_1^2}{2} \right) = - 30,6 \text{ J}$$

Potenziale Chimico

$$dG = VdP - SdT$$

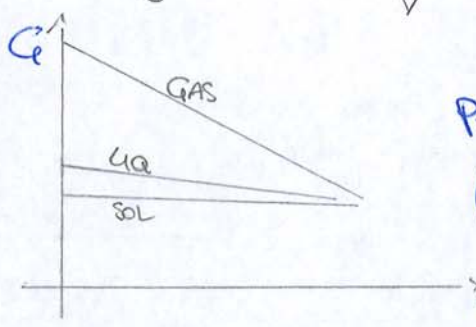
$$G = G(T, P) \leftarrow \text{cost per un sist chiuso}$$

$$dU = Tds - PdV$$

$$G \equiv H - TS = U + PV - TS$$

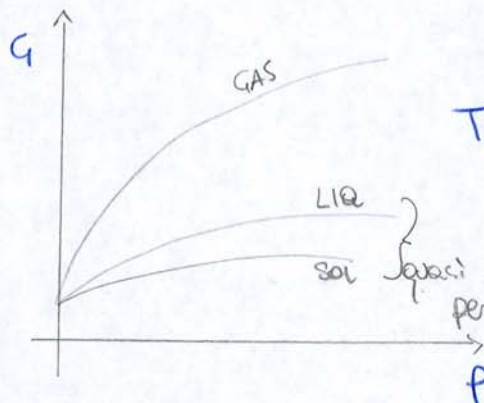
$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT$$

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



$$P = \text{cost} \quad S_{\text{GAS}} > S_{\text{LIQ}} > S_{\text{SOL}}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \leftarrow \begin{matrix} \downarrow \\ \text{pendenza} \\ \text{negativa} \end{matrix}$$



$$T = \text{cost}$$

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

quasi piatte perché SOL e LIQ sono incomprensibili

POTENZIALE CHIMICO

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} \leftarrow \begin{matrix} \text{sist aperto} \\ \text{---} \\ \text{sist chiuso} \end{matrix}$$

- Variazione G in un sistema aperto per una miscela di 2 sostanze

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_1, N_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{N_2, T, P} dN_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{N_1, T, P} dN_2$$

$$G = G(T, P, N_1, N_2) \leftarrow \text{sist APERTO composto da 2 sostanze}$$

$$\tilde{G} = \tilde{G}(T, P, X_1) \rightarrow X_1 + X_2 = 1$$

T cost, sostanza pura, $N = \text{cost} \rightarrow G(T, P, X)$ cost → non rimborsano nella funtz

$$dG = - \underbrace{S}_{=0} dT + dPV \xrightarrow{\text{Interesse}} \Delta G = G(P_f) - G(P_i) = \int_{P_i}^{P_f} V dP$$

Se solido o liquido $\rightarrow V = \text{cost}$

$$\Delta G = V \int_{P_i}^{P_f} dP = V \Delta P$$

$$G(P_f) = G(P_i) + V \Delta P$$

Gas perfetto

$$\Delta G = G(P_f) - G(P_i) = \int_{P_i}^{P_f} V dP$$

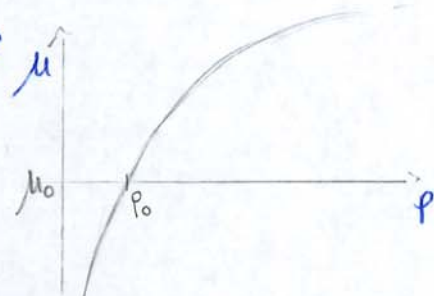
$$G(P_f) = G(P_i) + NRT \ln \frac{P_f}{P_i} \Rightarrow G(P) = G(P_0) + NRT \ln \frac{P}{P_0}$$

Gas perfetto di 1 sola sost

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G_0}{\partial N} \right)_{T,P} + \frac{\partial}{\partial N} \left[NRT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]_{T,P}$$

$$\mu(P) = \mu(P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$



Per una sost. reale si parte dall'eq dei gas perfetti, aggiungendo una piccola deviazione

Eq di stato per ~~gas~~ ^{sostanze} reali

Gas perfetto $PV = NRT$

deviazione del comportamento del gas perfetto, modifica di $PV = NRT$

EOS di sostanze reali
↳ Eq di stato

NB: nelle sost reali considerare COLUOME e P. INTERNA

PER SIS REALE

Se le forze attrattive sono dominanti: il gas è più comprimibile

Se le forze repulsive sono dominanti: il gas reale è meno comprimibile

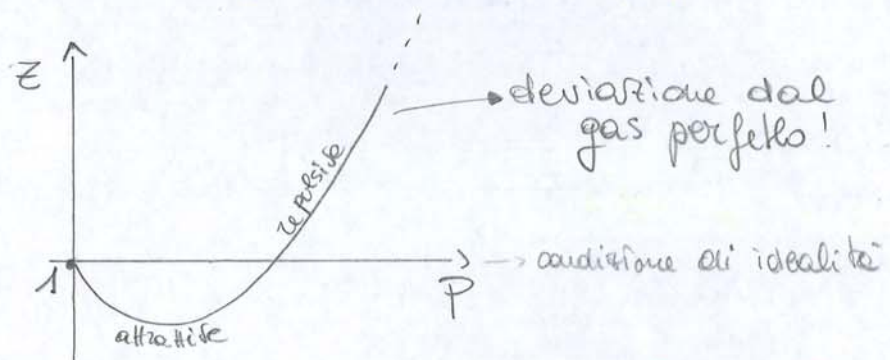
FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ

$Z \equiv \frac{PV}{RT} \rightarrow Z = 1$ gas perfetto

- a P elevate → le forze REPULSIVE dominano
 con $T = \text{cost}$ $(PV)_{\text{reale}} > (PV)_{\text{gas perfetto}} \rightarrow Z > 1$
meno comprimibile

- $P \rightarrow 0$; gas reale → gas perfetto; $Z \rightarrow 1$

- a P intermedie → le forze attrattive dominano
 $(PV)_{\text{gas reale}} < (PV)_{\text{gas perfetto}} \rightarrow Z < 1$



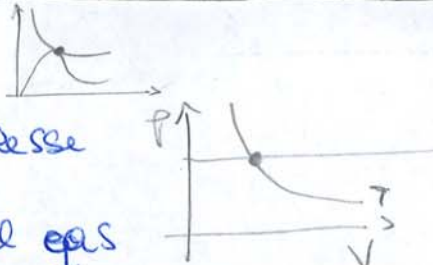
EOS del viriale

$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$
1° coeff del viriale 2° coeff del viriale } ricavati sperimentalmente → TABELLE

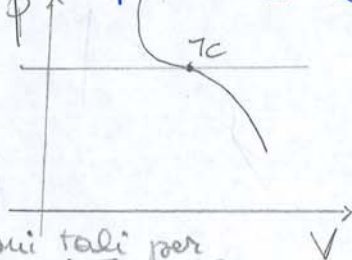
$\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} V \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) = B$ $\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} V^2 \left(\frac{PV}{RT} - 1 - \frac{B(T)}{V} \right) = C$

EOS del viriale è limitante poiché non descrive la fase liquida

- 3 sol COINCIDENTI $T = T_c$
 - $T > T_c$ 1 sol REALE, 2 complesse
- ↳ Volume del gas



L'ISOTERMA più alta a cui esiste il Van der Waals loop è a T_c



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

Intervallo in cui lo stato non è identificato UNIVOCAMENTE (cella sotto la campana)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_{T_c} = 0 ; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right)_{T_c} = 0$$

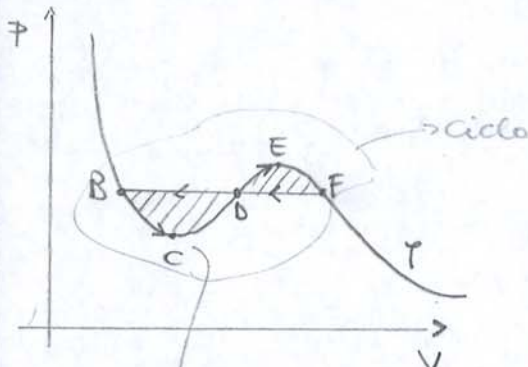
Condizioni tali per cui T_c è fissato

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{V}_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\tilde{V}_c^4} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} b = \frac{\tilde{V}_c}{3} \\ a = 3P_c \tilde{V}_c^2 \end{cases}$$

a, b si ricavano noto il pt critico della sostanza



$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \rightarrow \text{ciclo reversibile}$$

$$\begin{cases} T \neq 0 \\ dQ = 0 \end{cases}$$

$$dQ = dW \leftarrow \text{ciclo } \Delta U = 0$$

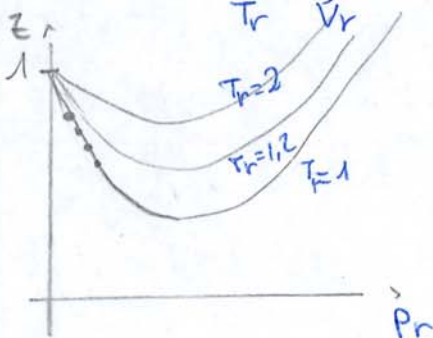
↳ area all'int

↳ spazio e area in modo che le aree si eguagliano

PRINCIPIO DEGLI STATI CORRISPONDENTI

$$\frac{P}{P_c} = f\left(\frac{T}{T_c}, \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_c}\right)$$

$$\frac{P}{P_c} = P_r = \text{pressione ridotta}$$



Indipendentemente dal tipo di gas posso esprimere Z con uno EOS

$$Z = f(T_r, P_r)$$

↳ per molecole sferiche e polari (altrimenti le interazioni diventano asimmetriche)

↳ si introduce un parametro che tenga conto della geometria e delle interazioni ω

$f = P \cdot \phi$ — rappresenta la non idealità della sost

↳ coefficiente di fugacità ← dipende dalle sostanze, da T e da P

$$\mu = \underbrace{\mu_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}_{\mu \text{ di un gas ideale}} + \underbrace{RT \ln \phi}_{\text{fattore di DEVIATIONE}}$$

μ di un gas ideale

fattore di DEVIATIONE

$$dG = \tilde{V} dP$$

$$G(P) = G(P_0) + \int_{P_0}^P \tilde{V} dP = G(P_0) + N \int_{P_0}^P \tilde{V} dP$$

$$\mu(P) = \mu(P_0) + \int_{P_0}^P \tilde{V} dP$$

gas ideale: P

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

· P'

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{P'}{P_0}$$

gas reale: P

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{f}{P_0}\right)$$

· P

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{f'}{P_0}\right)$$

diff dei μ per

gas reale

$$\mu(P) - \mu(P') = RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right) = \int_{P_0}^P \tilde{V} dP - \int_{P_0}^{P'} \tilde{V} dP = \int_{P_0}^P \tilde{V} dP + \int_{P'}^{P_0} \tilde{V} dP =$$

$$\Delta \mu = \int_{P'}^P \tilde{V} dP$$

← valido per tutte le sostanze

gas perfetto

$$\mu(P) - \mu(P') = RT \ln\left(\frac{P}{P'}\right) = \int_{P'}^P \tilde{V} dP$$

gas ideale

↓
la differenza

$$\int_{P'}^P (\tilde{V}_{\text{reale}} - \tilde{V}_{\text{ideale}}) dP = RT \left\{ \ln\left(\frac{f}{f'}\right) - \ln\left(\frac{P}{P'}\right) \right\} = RT \ln\left(\frac{f}{f'} \cdot \frac{P'}{P}\right) =$$

Proprietà intensive sono funzioni omogenee di grado 0 rispetto alle loro variabili estensive.

$$p = p(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

$\lambda N \rightarrow$ numero di moli moltiplicato per λ

$$p = p(T, P, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda^0 p(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

DERIVATE PRIME DI FUNZ OMOGENEE

La derivata prima di una funzione omogenea di grado "n" rispetto a una qualsiasi sua variabile è una funz omogenea di grado "n-1"

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} \cdot \lambda = \lambda^n \cdot \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i}$$

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} = \lambda^{n-1} \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i}$$

$$dU = Tds - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} = T \leftarrow \begin{array}{l} \text{di varia} \\ \text{omogenea di grado 0} \end{array}$$

derivato funz omogenea di grado 1 rispetto ad una sua grandezza estensiva

Teorema di Eulero

Per una funzione omogenea di grado "n" vale la seguente ~~proprietà~~ identità

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} x_i = n \cdot f(x_1, \dots, x_n)$$

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^n \cdot f(x_1, \dots, x_n)$$

Deriviamo rispetto a λ

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} x_i = n \cdot \lambda^{n-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \forall \lambda > 0$$

Se $\lambda = 1$

$$= n f(x_1, \dots, x_n)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j, f_i} = \mu_i \left(\frac{S}{N_c}, \frac{V}{N_c}, \frac{N_1}{N_c}, \dots, 1 \right)$$

Le variabili diventano $C+1$ } il sistema è
 equazioni $(C+2)$ } sovra specificato

↑
 Diventano $C+1$ se considero l'eq di Gibbs-Duhem

$C+1$ equazioni indipendenti ($C+2$ è quella di Gibbs-Duhem, è dipendente dalle altre)

Regola delle fasi

f fasi (α, β, \dots, f)

C componenti ($1, 2, \dots, C$)

Il sistema è in equilibrio se

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f$$

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^f$$

↳ conto ogni =

$(f-1)$ equazioni

$(f-1)$ equazioni

$(f-1)$ equazioni

$(f-1)$ eqvaz

$$(f-1)(C+2) = n^\circ \text{ equaz}$$

T, P, μ_i
 $\underbrace{\quad}_C$

$(C+2)$ variabili
 $\underbrace{\quad}_C$
 variabili
 complete

legge di
 Gibbs-Duhem

$C+1$

$\underbrace{\quad}_C$
 variabili
 INDIPENDENTI

$$(f-1)(C+2) = n^\circ \text{ equaz}$$

$$f \cdot (C+1) = n^\circ \text{ variabili indipendenti}$$

REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

$$D = f(C+1) - (f-1)(C+2) = C+2 - f$$

↳ $D = n^\circ \text{ variabili indep} - n^\circ \text{ equaz}$

3) 1 mole di ~~gas~~ isopropilico viene compressa a temperatura costante di 180°C a 2 a 35 bar. Calcolare il lavoro necessario se l'atomo segue la legge del viriale. $R = -11068 \text{ J/mol}$

$$z = 1 + B'P + C'P^2 \quad B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad B = -388 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad C = -16000 \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2}$$

$$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + \frac{B'P}{z} + C'P^2$$

$$B' = \frac{-388 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 453} = -0,103 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{Pa}}$$

$$C' = \frac{-26000 + (388)^2}{(8,31 \cdot 453)^2} = \frac{124544}{14.181.578,8} = 0,00878 \frac{1}{\text{Pa}^2}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 \rightarrow V(2) = \frac{RT}{P} \left[1 + (-0,103 \cdot 10^{-6})(2 \cdot 10^5) + 0,00878(2 \cdot 10^5)^2 \right]$$

$$V(2) = \frac{8,314 \cdot 453}{2 \cdot 10^5} \left[-0,021 + \dots \right] = 6,7 \cdot 10^{-6}$$

$$V(2 \text{ bar}) = \frac{RT}{P} \left[1 + (-0,103 \cdot 10^{-6})(2 \cdot 10^5) + 0,00878 \cdot (2 \cdot 10^5)^2 \right] = \frac{8,314 \cdot 453}{2 \cdot 10^5}$$

Soluzione

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$z = 1 + B'P + C'P^2 \quad \tilde{V} = \frac{zRT}{P} = \frac{RT}{P} [1 + B'P + C'P^2] = RT \left[\frac{1}{P} + B' + C'P \right]$$

$$d\tilde{V} = RT \left(-\frac{1}{P^2} + C' \right) dP$$

$$W = \int_{P_1}^{P_2} P RT \left(-\frac{1}{P^2} + C' \right) dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \left(-\frac{1}{P} + C'P \right) dP =$$

$$= RT \left[-\log|P| + \frac{C'P^2}{2} \right]_2^{35} = RT \left[\log \frac{2}{35} + \frac{C'}{2} [35^2 - 4] \right] = 8,314 \cdot 453 \left[\log \frac{2}{35} + \frac{(35^2 - 4)}{2} \cdot 10^{-6} \right]$$

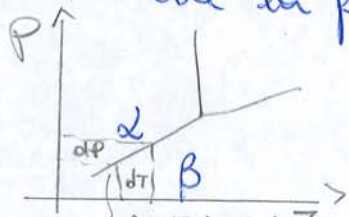
Equazione di Clapeyron

fasi α e β

in equilibrio quando $\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P)$

equazione in $P, T \rightarrow P = f(T)$
oppure $T = f(P)$

è più facile trovare la pendenza delle curve che la funzione



muovendomi T su questa curva

Cambiamo P e T in modo che α e β restino in equilibrio in modo dipendente

$$\mu^\alpha + d\mu^\alpha = \mu^\beta + d\mu^\beta$$

$$d\tilde{G} = d\tilde{u} = -\tilde{S}^\alpha dT + \tilde{V}^\alpha dP = -\tilde{S}^\beta dT + \tilde{V}^\beta dP$$

Eq di CLAYPERON

vale per 1 sostanza pura

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}^\beta - \tilde{S}^\alpha}{\tilde{V}^\beta - \tilde{V}^\alpha} = \frac{\Delta \tilde{S}_{\text{transizione}}}{\Delta \tilde{V}_{\text{transizione di fase}}}$$

definisce la pendenza di una curva

TRANSIZIONE SOLIDO-LIQUIDO (FUSIONE)

$$\Delta \tilde{S}_{\text{fusione}} = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{fusione}}}{T}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \xrightarrow{p \text{ cost}} = dH$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{fus}}}{T \Delta \tilde{V}_{\text{fus}}}$$

Pendenza generalmente positiva, molto ripida*

Sol \rightarrow liquido

$$\Delta \tilde{H}_{\text{solido}} < \tilde{H}_{\text{liquido}}$$

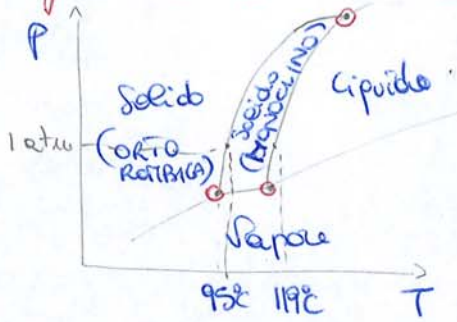
$$\Delta \tilde{H}_{\text{fus}} > 0$$

$$\tilde{V}_{\text{liquido}} > \tilde{V}_{\text{solido}} \quad (\text{tranne } H_2O)$$

$$\Delta \tilde{V}_{\text{fus}} > 0$$

↓
ficcato
*

Diagramma di Stato monocomponente



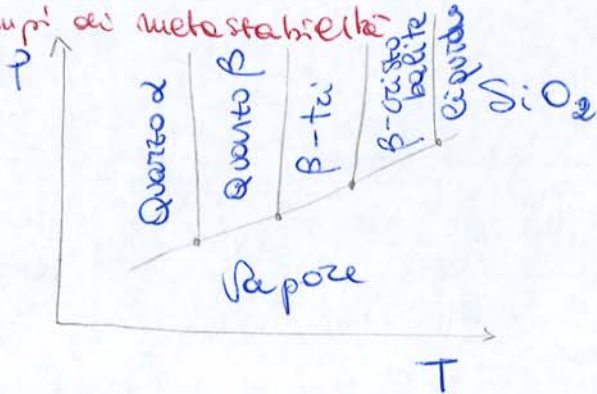
Zolfo
 • a 95°C e 1 atm prima trasf solido → solido
 3 PUNTI TRIPLI = 1) S(O) - S(M) - V
 2) S(M) - L - V
 3) S(O) - S(M) - L

Epche non corrisponde ad un minimo assoluto di energie

la fase ortorombica è TIETASTABILE fra T=95°C e T=119°C

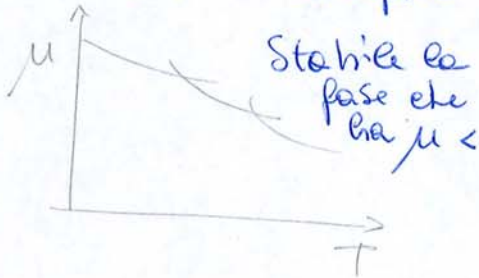
Se il riscaldamento è sufficientemente veloce e la trasformazione SOL(O) → SOL(M) è sufficientemente lenta: la trasformazione non avviene

Esempi di metastabilità



Diamante

Grafite



$P = 1 \text{ atm}$
 $T = 25^\circ\text{C}$ } Grafite stabile
 Diamante metastabile

$\mu_a < \mu_b \rightarrow$ ci sono campi di P in cui questa condizione cambia
 $\tilde{G} = \mu$

la fase stabile è quella con $\tilde{G} <$

1 componente

Cibhs-Duhem :

$$SdT - VdP + Ndu = 0$$

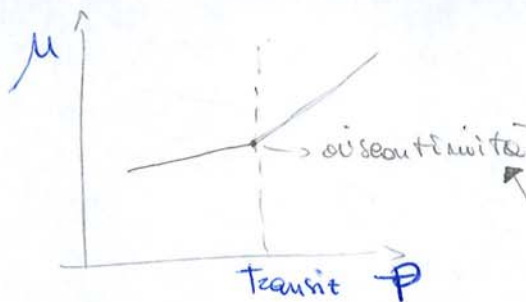
$$\tilde{S}dT - \tilde{V}dP + du = 0$$

per 1 mole

$$du = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$$

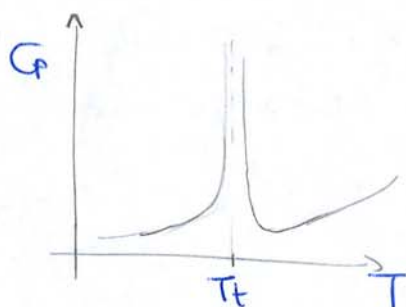
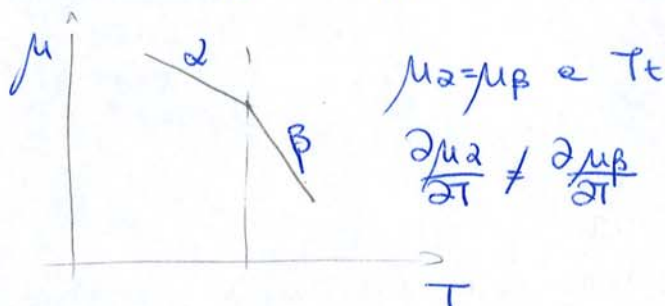
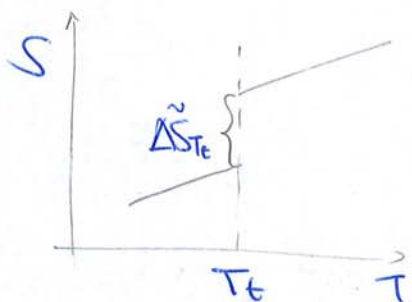
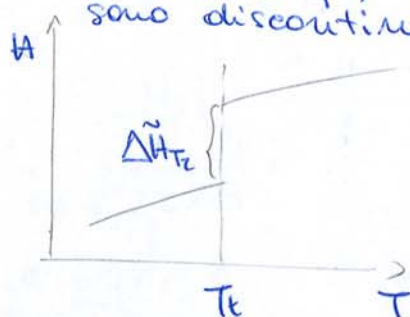
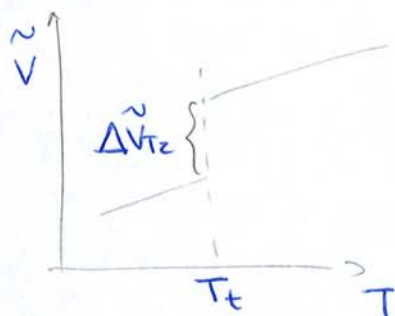
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V} = \frac{M}{\rho}$$

La pendenza del μ (dipende dalla densità) rispetto a P



$$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = \tilde{S}_\beta - \tilde{S}_\alpha \neq 0$$

→ Trasformazioni di 1° ordine → le derivate prime dei potenziali chimici (α, β) rispetto a P e T sono discontinue alle transizioni



$\tilde{C}_p = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P \xrightarrow{\Delta H_{Tz} \neq 0} \infty$ → PASSAGGIO DI STATO
 l'energia che fornisce al sistema non produce un aumento di temperatura ma a rompere dei legami intermolecolari
 $dT \rightarrow 0$

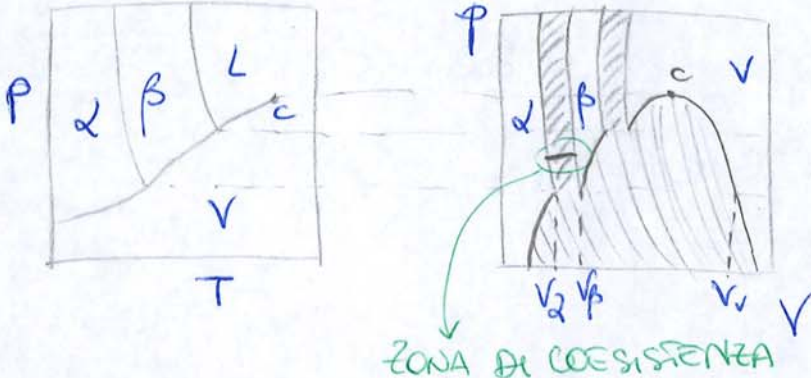
b) $\log 760 = 7,960 - \frac{1780}{T}$

$-2,88 + 7,960 = \frac{1780}{T}$

$5,079 T = 1780 \rightarrow T = 350,46 \text{ K}$

{ Atkins, Chimica Fisica
A. Gauthi, Esercizi di chimica fisica

1 componente



$x_A \left(\frac{d\beta}{c} \right) \beta \quad \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} = x_\beta \quad \frac{\overline{CB}}{\overline{AB}} = x_\alpha$ regole delle fasi

DIAGRAMMI DI FASE CON PIU' COMPONENTI

Proprietà delle miscele (non reagenti)

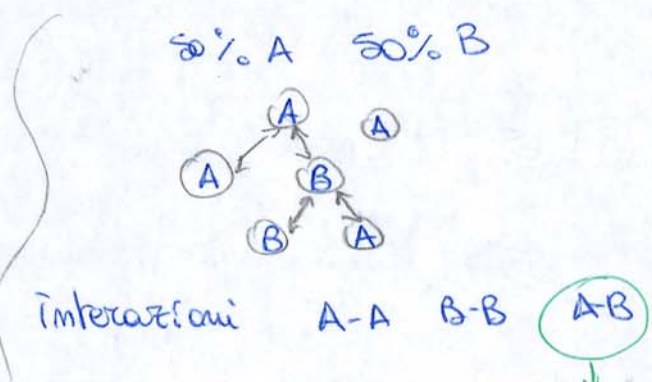
- non elettroliti

Miscela di c componenti:

$H(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i H_i^*(T, P)$

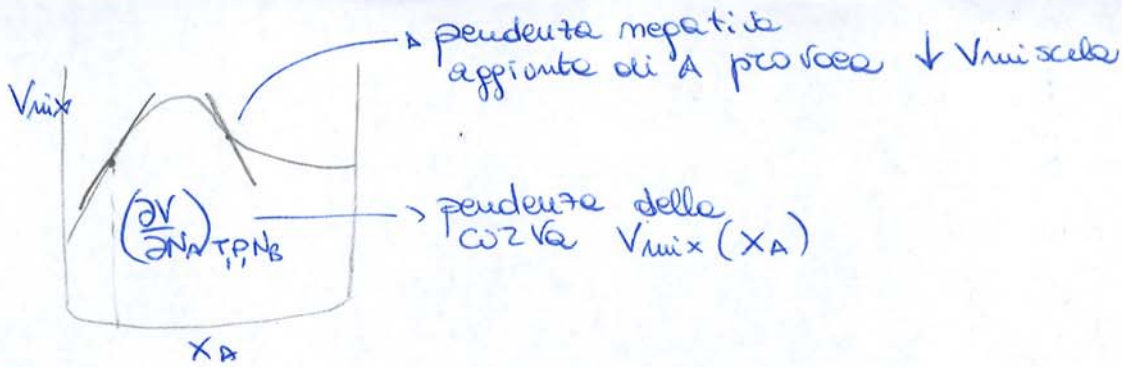
$V(T, P, N_1, \dots, N_c) \times$ $S(T, P, N_1, \dots, N_c) \times$ ERRATO: perché non tiene conto delle proprietà delle interazioni A-B

sostanza pura



questa situazione non è considerata nel caso precedente e per questo la sommatoria non è esatta per miscele

questa interazione non è descrivibile generalmente perché dipende da A e da B, dalle loro nature



ESERCIZI

1) Il naftalene liquido ha una tensione di vapore di 10 Torr a 85,8°C e 40 Torr a 119,3°C

Usando l'equazione di Clausius Clapeyron calcolare

- a) l'entalpia di vaporizzazione 760 Torr = 1 atm
- b) il punto di ebollizione normale
- c) l'entropia di vaporizzazione al pt di ebollizione normale

a) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_v}{RT^2}$ e $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \tilde{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$\Delta \tilde{H}_v = \ln \frac{p_2}{p_1} R \left(\frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) = \ln 4 \cdot 8,314 \left(\frac{1}{\frac{1}{273,15} - \frac{1}{358,15}} \right) = 18478,12 \text{ J/mol}$

b) $\ln \frac{760}{10} = \frac{\Delta \tilde{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{eb}} \right)$

$-\ln 76 + \frac{\Delta \tilde{H}_v}{RT_1} = \frac{\Delta \tilde{H}_v}{R T_{eb}} \rightarrow \frac{1}{T_{eb}} = \left(\frac{\Delta \tilde{H}_v}{RT_1} - \ln 76 \right) \cdot \frac{R}{\Delta \tilde{H}_v}$

$T_{eb} = 489,77 \text{ K}$

c) $\Delta \tilde{S}_{vap} = \frac{\Delta \tilde{H}_{vap}}{T_{eb}} = \frac{18478}{489,5} = 99 \text{ J/mol K}$

Prese una miscela di A e B di composizione nota

→ Se si aggiungono dN_A e dN_B a T e P cost

$V = V(T, P, N_A, N_B)$ funzione di stato

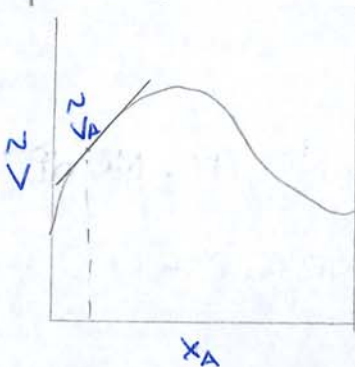
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial N_A} \right)_{T, P, N_B} dN_A + \left(\frac{\partial V}{\partial N_B} \right)_{T, P, N_A} dN_B = \tilde{V}_A dN_A + \tilde{V}_B dN_B$$

diverso
x ogni
diverse
composizione

$V = \tilde{V}_A N_A + \tilde{V}_B N_B$

velocità
molare parziale
a T, P cost

→ definite P, T, x_A e x_B
 \tilde{V}_A è cost ai fini dell'integrale
con dN_A e dN_B , x_A e x_B non
variano significativamente



NB: $\neq \tilde{V}_A^* N_A + \tilde{V}_B^* N_B \rightarrow \tilde{V}_A \neq \tilde{V}_A^*$
SBAGLIATO!

↓ Si può estendere alle altre funzioni di stato

$U(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{U}_i(T, P, N_1, \dots, N_c)$

$X = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{X}_i$

$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i}$ → U della miscela

$H(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{H}_i(T, P, N_1, \dots, N_c)$

$S(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{S}_i(T, P, N_1, \dots, N_c)$

$A(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{A}_i(T, P, N_1, \dots, N_c)$

$G(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{G}_i(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \mu_i$

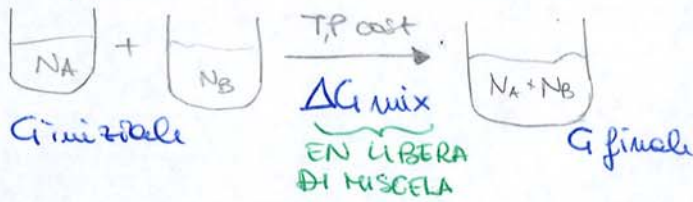
Miscela di gas perfetti

Assenza di interazioni intermolecolari tra i componenti della miscela

IGM (Ideal Gas Mixture)
 $(T, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{U}_i^{IG}(T)$

non c'è effetto della
composizione, energia
interna del gas puro
in questo caso $\tilde{U}_i^* = \tilde{U}_i$

Energia libera di miscela



$$G_{finale} - G_{iniziale} = \Delta G_{miscela}$$

$$G_{iniziale} = N_A \mu_A^* + N_B \mu_B^*$$

$$G = \sum_{i=1}^C \mu_i N_i$$

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^C \mu_i N_i$$

$$G = \underbrace{U + PV}_H - TS = \cancel{TS} - \cancel{PV} + \sum_{i=1}^C \mu_i N_i + \cancel{PV} - \cancel{TS}$$

Per un gas perfetto $\rightarrow 1 \text{ atm}$

$$\mu(P,T) = \mu(P_0, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Per una miscela di 2 gas perfetti

$$G_{in} = N_A \left[\mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right] + N_B \left[\mu_B^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right]$$

\rightarrow Pressione che eserciterebbero N_A moli di A nell'intero volume

$$P_A, P_B \rightarrow P = P_A + P_B$$

pressioni parziali

$$G_{fin} = N_A \left[\mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) \right] + N_B \left[\mu_B^0 + RT \ln\left(\frac{P_B}{P_0}\right) \right]$$

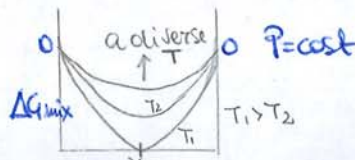
$$\Delta G_{mix}^{IGM} = N_A RT \ln\left(\frac{P_A}{P}\right) + N_B RT \ln\left(\frac{P_B}{P}\right)$$

Per una miscela di gas ideali

$$P_A = X_A P \quad P_B = X_B P \quad \text{e} \quad N_A = X_A N \quad N_B = X_B N$$

ΔG di miscela di 2 gas perfetti a P, T cost

$$\Delta G_{mix}^{IGM} = N_A RT \ln(X_A) + N_B RT \ln(X_B) = \boxed{NRT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]}$$



poiché i gas si miscelano sempre spontaneamente

$\ln \log < 0$ perché $X_A, X_B < 1$ sempre! $\leftarrow \Delta G < 0$

①=② $RT \ln f_i = \int_{P_i}^P \tilde{V}_i dP$

Integrando tra P_i e P ($P_i \rightarrow 0$)

(1) $RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i1}} \right) = \int_{P_i}^P \tilde{V}_i dP$ ← MISCELA DI GAS REALI

(2) $RT \ln \left(\frac{P_i}{P_{i1}} \right) = \int_{P_i}^P \frac{RT}{P_i} dP$ ← MISCELA DI GAS PERFETTI (dove $\tilde{V}_i = \tilde{V}$)

Sottraiamo (1) - (2)

$RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i1}} \cdot \frac{P_{i1}}{P_i} \right) = \int_{P_i}^P \left(\tilde{V}_i - \frac{RT}{P_i} \right) dP$

$P_i \rightarrow 0$ $f_{i1} \rightarrow P_{i1}$

$RT \ln \left(\frac{f_i}{P_i} \right) = \int_0^P \left(\tilde{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$
 $\underbrace{f_i}_{= \phi_i}$

$RT \ln \phi = \int_0^P \left(\tilde{V} - \frac{RT}{P} \right) dP$ gas reale puro

Potenziale chimico di un liquido puro

μ_A^*

il liquido puro A è in equilibrio con il suo vapore

$\mu_A^*(L) = \mu_A^*(V)$ ← EQ. LIQUIDO-VAPORE

$\mu_A^*(V) = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P_0} \right)$ ← TENSIONE DI VAPORE DI A PURO

(2) $\mu_A^*(L) = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P_0} \right)$

Potenziale chimico di A in una miscela liquida (A+B)

(1) $\mu_A(L) = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_0} \right)$
stato standard gas perfetto tensione di vapore di A nelle miscele

Sottraiamo (1) - (2)

Potenziale chimico di A in miscela liquida → $\mu_A(L) = \mu_A^*(L) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right)$ ← tensione di vapore nella miscela puro

$$\mu_0 = \hat{G}^{\circ} MW = -32387 \text{ kJ/kmol}$$

$$\mu^{ig}(320^{\circ}\text{C}, 112,7 \text{ atm}) = \mu^{\circ}(320^{\circ}\text{C}, 1 \text{ bar}) + RT \ln\left(\frac{112,7}{1}\right) = \cancel{-32387} = -9087 \text{ kJ/kmol}$$

$$f = 112,7 \cdot \exp\left\{\frac{-10507 + 9087}{8,314(320 + 273,15)}\right\} = \underline{84,50 \text{ bar}}$$

↳ comportamento lontano dal gas perfetto, se si comportasse come un gas perfetto $f \rightarrow 112,7 \text{ bar}$

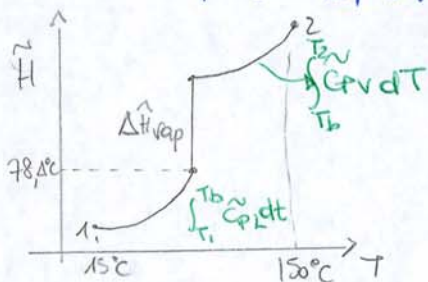
↳ perché se il pt di condensazione

2) Calcolare la variazione di entalpia di 30 mol di ~~gas~~ alcool etilico quando vengono scaldate da 15°C a 150°C alla $P=1 \text{ atm}$

$$P = 1 \text{ atm} \quad T_b = 78,4^{\circ}\text{C}$$

$$\tilde{C}_{pL} = 24,65 + 0,133 T \quad C_p \text{ in } \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{C}} \quad T \text{ in } ^{\circ}\text{C} \quad \Delta H_{\text{vap}} = 9,22 \cdot 10^3$$

$$\tilde{C}_{pV} = 14,66 + 3,759 \cdot 10^{-3} T - 2,091 \cdot 10^{-5} T^2, \quad \tilde{C}_{pV} \text{ in } \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{C}} \quad T \text{ in } ^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta \tilde{H} = \int_{T_1}^{T_b} \tilde{C}_{pL} dT + \Delta \tilde{H}_{\text{vap}} + \int_{T_b}^{T_2} \tilde{C}_{pV} dT = 12237 \text{ cal/mol}$$

$$\int_{T_1}^{T_b} \tilde{C}_{pL} dT = \int_{15}^{78,4} (24,65 + 0,133 T) dT = 1957 \text{ cal/mol}$$

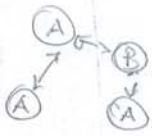
En per riscaldare il liquido

$$\int_{T_b}^{T_2} \tilde{C}_{pV} dT = \int_{78,4}^{150} (14,66 + 3,759 \cdot 10^{-3} T) dT = 1060 \text{ cal/mol}$$

per scottiscaldare il vapore

$$\Delta \tilde{G}_{mix} = \Delta \tilde{H}_{mix} - T \Delta \tilde{S}_{mix} \quad T = \text{cost}$$

$\Delta \tilde{S}_{mix} > 0$



ΔS più basso perché la distribuzione non è casuale. Se A-B sono minori A-A, l'eccesso di energia viene rilasciato come calore

← NB: $\Delta H > 0$ se il calore è in ingresso

$\Delta G_{mix} < 0$ la miscelazione avviene

$\Delta G_{mix} > 0$ la miscelazione non avviene

→ **LACUNA DI MISCIABILITÀ** se $\Delta H > 0 \rightarrow$ zona endotermica
o ΔS non sufficientemente elevato

Proprietà di miscela per liquidi reali (valutare deviazione dall'idealità)

$$\tilde{G}^E = \Delta \tilde{G}_{mix}(\text{reale}) - \Delta \tilde{G}_{mix}(\text{ideale})$$

$$\tilde{S}^E = \Delta \tilde{S}_{mix}(\text{reale}) - \Delta \tilde{S}_{mix}(\text{ideale})$$

$$\tilde{H}^E = \Delta \tilde{H}_{mix}(\text{reale}) - \Delta \tilde{H}_{mix}(\text{ideale}) = 0$$

$$\Delta \tilde{G}_{mix}^{\text{reale}} = \Delta \tilde{G}_{mix}^{\text{sol id}} + \tilde{G}^E = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \tilde{G}^E$$

$$\Delta \tilde{S}_{mix}^{\text{reale}} = \Delta \tilde{S}_{mix}^{\text{sol id}} + \tilde{S}^E = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \tilde{S}^E$$

$$\Delta \tilde{H}_{mix}^{\text{reale}} = \tilde{H}^E$$

Miscela regolare

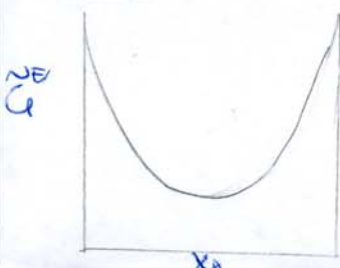
$\tilde{H}^E \neq 0 \rightarrow \Delta \tilde{H}_{mix} \neq 0$ la miscelazione è esotermica o endotermica

$\tilde{S}^E = 0 \rightarrow \Delta \tilde{S}_{mix} = \Delta \tilde{S}_{mix}^{\text{sol id}} \rightarrow$ distribuzione casuale delle molecole in soluz

Eq. di MARGULES a 1 parametro

$$\tilde{G}^E = A \cdot x_A \cdot x_B$$

A = coeff empirico che dipende dalla natura di A e B e da T



$$\tilde{H}_{mix} = \Delta \tilde{H}_{mix} + \tilde{H}_A^* X_A + \tilde{H}_B^* X_B$$

$$= X_A X_B (-82,795 + 56,683 X_A) + 82 \cdot 10^{-3} \cdot 98,708 X_A + 278 \cdot 10^{-3} \cdot 18,015 X_B$$

$$= 0,5^2 (-82,795 + 56,683 \cdot 0,5) + 82 \cdot 10^{-3} \cdot 98,708 \cdot 0,5 + 278 \cdot 10^{-3} \cdot 18,015 \cdot 0,5 = -7,06$$

RIFERIMENTO AD A

$$\tilde{H}_{mix} = X_A(1-X_A)(-82,795 + 56,683 X_A) + 8,094 X_A + 5,008(1-X_A)$$

$$= (X_A - X_A^2)(-82,795 + 56,683 X_A) + 8,094 X_A + 5,008 - 5,008 X_A$$

$$= -82,795 X_A + 82,795 X_A^2 + 56,683 X_A^2 - 56,683 X_A^3 + 8,094 X_A + 5,008 - 5,008 X_A$$

$$= -79,709 X_A + 139,478 X_A^2 - 56,683 X_A^3 + 5,008$$

$$\tilde{H}_A = \frac{\partial \tilde{H}_{mix}}{\partial X_A} = -79,709 + 139,478 \cdot 2 \cdot X_A - 56,683 \cdot 3 X_A^2$$

$$\tilde{H}_A(X_A = 0,5) = 59,769 - \dots = 17,258$$

$$\lim_{X_A \rightarrow 0} \tilde{H}_A(X_A) = \lim_{X_A \rightarrow 0} -79,709 + 139,478 \cdot 2 \cdot X_A - 56,683 \cdot 3 X_A^2 = -79,709$$

RIFERIMENTO AD B

$$\tilde{H}_{mix} = X_B(1-X_B)(-82,795 + 56,683(1-X_B)) + 8,094(1-X_B) + 5,008 X_B$$

$$= (X_B - X_B^2)(-26,112 - 56,683 X_B) - 3,086 X_B + 8,094$$

$$= -26,112 X_B + 26,112 X_B^2 - 56,683 X_B^2 + 56,683 X_B^3 - 3,086 X_B + 8,094$$

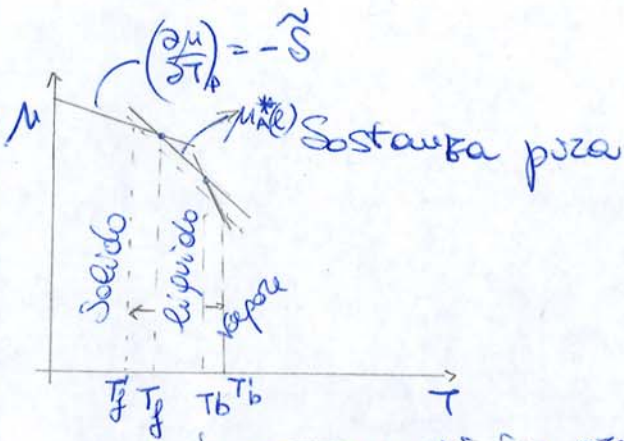
$$= 56,683 X_B^3 - 30,571 X_B^2 - 29,198 X_B + 8,094$$

$$\tilde{H}_B = \frac{\partial \tilde{H}_{mix}}{\partial X_B} = 56,683 \cdot 3 \cdot X_B^2 - 30,571 \cdot 2 \cdot X_B - 29,198$$

$$\tilde{H}_B(X_B = 0,5) = 42,5123 - 30,571 - 29,198 = -17,257$$

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} 56,683 \cdot 3 \cdot X_B^2 - 30,571 \cdot 2 \cdot X_B - 29,198 = -29,198$$

PROPRIETA' COLLIGATIVE



Ebollizione \rightarrow eq. liquido-vapore

Se il liquido è in equilibrio con il vapore hanno stesso μ

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(v) + RT \ln x_A$$

1) il soluto non è volatile

$$x_A + x_B = 1$$

Nelle fase vapore

non compare x_A perché il soluto non è volatile

$$\ln(1-x_B) = \frac{\mu_A^*(l) - \mu_A^*(v)}{RT} = \frac{\tilde{\Delta}G_{vap}}{RT} = \frac{\tilde{\Delta}H_{vap}}{RT} - \frac{\tilde{\Delta}S_{vap}}{R}$$

DURANTE L'EBOLLIZIONE

$$\ln(1-x_B) = \frac{\tilde{\Delta}H_{vap}}{RT_b} - \frac{\tilde{\Delta}S_{vap}}{R}$$

Se $x_B = 0$ (sevente $x_A = 1$)

$$\ln 1 = 0 = \frac{\tilde{\Delta}H_{vap}}{RT_b^*} - \frac{\tilde{\Delta}S_{vap}}{R}$$

$$\ln(1-x_B) = \frac{\tilde{\Delta}H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

\downarrow T_b soluzione

Per $x_B \ll 1$

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B$$

$$x_B = \frac{\tilde{\Delta}H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$\frac{\Delta T}{T_b^{*2}}$

$$\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} = \frac{T_b - T_b^*}{T_b^* T_b} \approx \frac{\Delta T}{T_b^{*2}}$$

$\Delta T = \left(\frac{R T_b^{*2}}{\tilde{\Delta}H_{vap}} \right) x_B$

Proprietà del soluto A

scetticismo
INNALZAMENTO EBULLISCOPICO

RT eu $y_A = A' X_B^2$
 RT eu $y_B = A' X_A^2$ } Se vale la legge di Raoult
 $C_i = A' X_A X_B$
 Ricordo A'

$P_A = y_A \cdot X_A P_A^*$
 $P = y_A X_A P_A^* + y_B X_B P_B^* = 600 \text{ mmHg}$

RICORDA:
 Specifici per
 composizione

se $x_A = 0,5$
 $x_B = 0,5$

$e \frac{A' X_B^2}{RT} X_A P_A^* + e \frac{A' X_A^2}{RT} X_B P_B^* = 600$

$e \frac{A' \cdot 0,25}{8,314 \cdot 300} \cdot 0,5 \cdot 500 + e \frac{A' \cdot 0,25}{8,314 \cdot 300} \cdot 0,5 \cdot 460 = 600$

$x_A = 0,5$

$P^{\text{ideal}} = X_A P_A^* + X_B P_B^* = 0,5 \cdot 500 + 0,5 \cdot 460 = 480 \text{ mmHg}$

in realtà è 600 mmHg
 la soluzione non è ideale!

$P^{\text{reale}} = y_A \cdot X_A P_A^* + y_B X_B P_B^* = 600 \text{ mmHg}$

$= \underbrace{\exp\left\{\frac{A' \cdot X_B^2}{RT}\right\}}_{y_A} X_A P_A^* + \underbrace{\exp\left\{\frac{A' \cdot X_A^2}{RT}\right\}}_{y_B} X_B P_B^* = \exp\left\{\frac{A' \cdot 0,25}{8,314 \cdot 300}\right\} (0,5 \cdot 500 + 0,5 \cdot 460)$

$A' = 2226 \text{ J/mol}$ ← coefficiente che P è giusto

$x_A = 0,10 \quad y_A = \exp\left\{\frac{A' \cdot X_B^2}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2226 \cdot 0,9^2}{8,314 \cdot 300}\right\} = 2,06$

con soluzioni molto ricche in A
 il coeff di A è molto grande, devia molto

$x_B = 0,90 \quad y_B = \exp\left\{\frac{A' \cdot X_A^2}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2226 \cdot 0,1^2}{8,314 \cdot 300}\right\} = 1,01$ ← x_B quasi puro!

$P_A = y_A \cdot X_A P_A^* = 2,06 \cdot 0,1 \cdot 500 = 103 \text{ mmHg}$

$P_B = y_B \cdot X_B P_B^* = 1,01 \cdot 0,9 \cdot 460 = 418 \text{ mmHg}$

$P = P_A + P_B = 521$

$y_A =$ frazione molare di A nel vapore in eq con la miscela

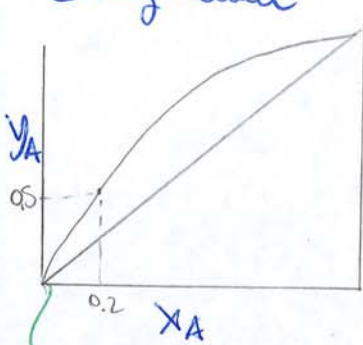
$P_A = y_A P \quad P_B = y_B P$

$y_A = \frac{103}{521} = 0,2$

$y_B = 1 - y_A = 0,8$

diverse da x_A e x_B
 perché il componente più volatile tende ad arricchire il vapore

↓ Per miscele che seguono la legge di Raoult!!! (soluzioni ideali)
Diagramma



$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P}$$

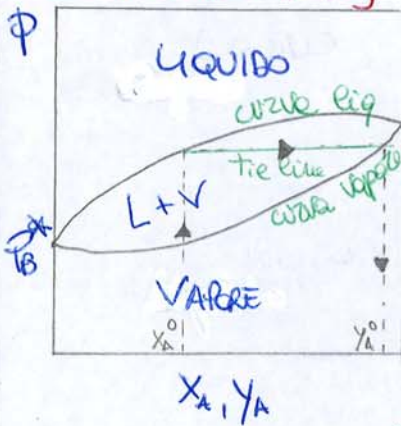
$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A + y_B = 1$$

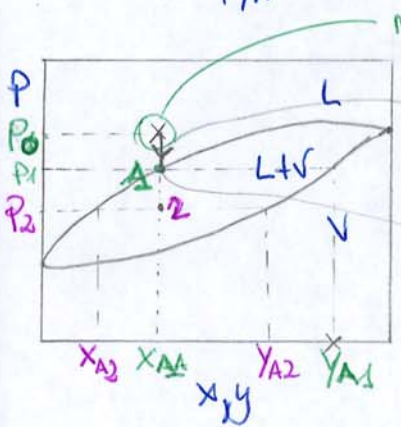
composizione della fase
vapore e liquido in equilibrio

→ dipende dalla **SOLATILITÀ** del soluto

Altro modo per rappresentare gli stessi dati:
DIAGRAMMA P-x-y



$T = \text{cost}$
 Le fase vapore più ricca di A, che è più volatile
 $P_A^* > P_B^*$



miscela completamente liquida
 ↓
 RIBUCCO P (composizione cost)
 → si forma la prima bolla di vapore
 molto più ricca del componente con $P_A > P_B$ (+ volatile)

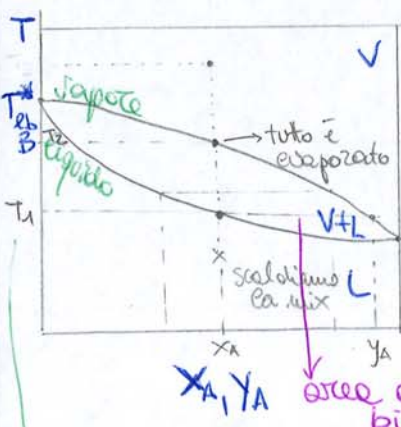
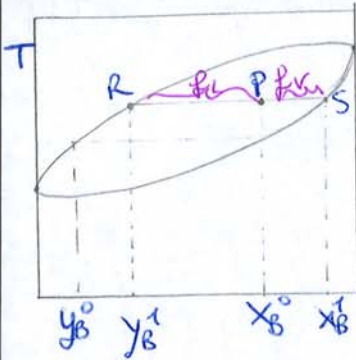


DIAGRAMMA T-x → diagramma di fase per sistemi binari (A-B)
 P_b^* basse
 ↓
 T_{eb} alte
 la sostanza tende a restare in fase liquido
 E' $P^* = A - \frac{B}{T}$
 area di miscela bifasica

→ $T_1 \neq T_2$ → In una miscela non ho 1 T di ebollizione ma un intervallo di T



$$f_L = \frac{x_B^0 - y_B^1}{x_B^1 - y_B^1} = \frac{PR}{RS}$$

$$\rightarrow = \frac{N_L}{N} = \frac{N_{in} - N_{airV}}{N}$$

Rispetto a f_V $x_B^0 = (1 - f_V)x_B^1 + f_V y_B^1 = x_B^1 + f_V(y_B^1 - x_B^1)$

$$f_V = \frac{x_B^0 - x_B^1}{y_B^1 - x_B^1} = \frac{PS}{RS} = \frac{N_V}{N}$$

A temperature più basse si trova un'altra zona del diagramma di fase che comprende l'equilibrio Liquido-Solido

DIAGRAMMA DI FASE SOLIDO-LIQUIDO PER UN SISTEMA BINARIO (A e B) IN CASO DI COMPLETA MISCELA

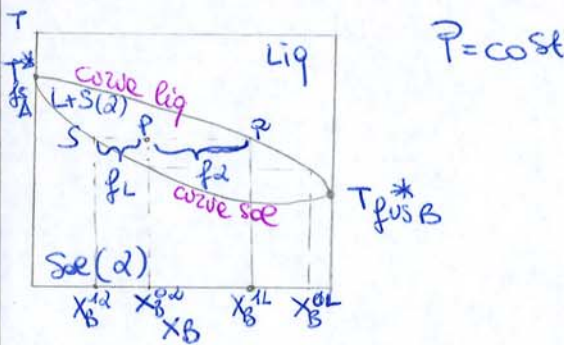
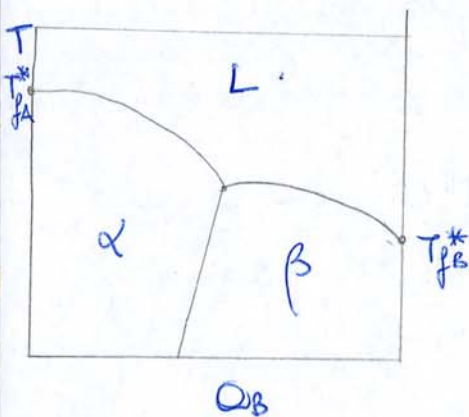


Diagramma $\alpha - \beta - L$
ovvero fasi solide



$Q_B =$ attività del componente B

$$Q_B = \gamma_B x_B$$

R. fasi di Gibbs

$$V = C + 2 - f$$

$$C = 2 \text{ (A, B)}$$

$$V = 4 - f \quad T, P, x_A, x_B$$

P fissa \leftarrow ci avviciniamo di 1 la variante del sistema

$$V = 3 - f$$

\uparrow
 T, x_A, x_B

$f=1$; $V=2 \rightarrow$ campo di stabilità di un sistema monofase è una superficie

$f=2$; $V=1 \rightarrow$ il campo di stabilità è una linea

$f=3$; $V=0 \rightarrow$ il campo di stabilità è un PUNTO (TRIPLO)

$$a) T = T_0 - (T_0 - T_1) \frac{1}{2} \left(2 - \frac{1}{2}\right) = T_0 - \frac{3}{4} (T_0 - T_1)$$

$$T_0 - \frac{3}{4} (T_0 - T_1) = T_0 - (T_0 - T_1) y_A^2 \rightarrow y_A = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866$$

$$b) 1 - y_A = y_B \rightarrow y_B = \frac{2 - \sqrt{3}}{2} = 0,134 \quad \text{COMPONENTE} > y_A$$

Poiché $T_1 = T_{A^*}^{(eb)} \neq T_0 = T_{B^*}^{(eb)} \rightarrow P_A^* > P_B^* \rightarrow$ pertanto A ha una tensione di vapore maggiore ed è più volatile

2. Da dati di equilibrio L-V di miscela di 2 componenti A e B sono state ricavate le seguenti relazioni empiriche per i coefficienti di attività a diluzione infinita.

$$\ln y_A^\infty = \ln y_B^\infty = 0,150 + \frac{10,0}{T} \quad T \text{ in } ^\circ\text{C}$$

Stimare l'entalpia di miscelazione $\Delta \tilde{H}_{mix}$ di una miscela equimolare di A e B alla $T = 60^\circ\text{C}$, sapendo che la soluzione è regolare, cioè $\tilde{G}^E = A x_1 x_2$; $S^E = \phi$; $RT \ln y_A = A x_B^2$ e $RT \ln y_B = A x_A^2$

$$y_A^\infty \rightarrow \begin{matrix} x_A \rightarrow 0 \\ x_B \rightarrow 1 \end{matrix}$$

$$RT \ln y_A^\infty = A \cdot 1^2 \rightarrow A = 876,71$$

$$\tilde{G}_i^E = A x_A x_B = \underbrace{RT \ln y_A^\infty}_A \cdot \underbrace{x_A \cdot x_B}_{0,5 \cdot 0,5} = \frac{A}{4}$$

miscela equimolare

$$\tilde{G}^E = \tilde{H}^E - T S^E = \tilde{H}^E = \frac{RT \ln y_A^\infty}{4} = \frac{8,314 (60 + 273,15) \ln y_A^\infty}{4}$$

$$= \frac{RT}{4} \left[0,150 + \frac{10,0}{T} \right] = 219 \text{ J/mol}$$

T
in $^\circ\text{C}$