



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2165A

ANNO: 2017

A P P U N T I

STUDENTE: Partiti Sofia

**MATERIA: Termodinamica per l'ingegneria - Teoria+esercizi -
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 PER L'ING. CHIMICA

07/03

Applicazioni:

- studio della conversione calore-lavoro e viceversa (cicli termici diretti/inversi)
- studio della conversione energia chimica - calore (combustione)
- studio della conversione energia chimica - lavoro (pile / celle combustibili)
- stima delle proprietà termodinamiche (calori specifici, eq. stato volumetrica $V = f(P, T)$)
- Calcolo equilibri chimici
- Calcolo degli eq. Fisici

Termodinamica di Equilibrio

↳ termod. che analizzeremo in questo corso → quella classica

Termodinamica dei processi irreversibili

↳ incorporata in fenomeni di trasporto

Sistema ⇒ porzione di materia che andiamo a investigare

Ambiente ⇒ tutto ciò che non è sistema esterno (surroundings)

La superficie di separazione fra le due è il contorno (boundary)

calore e lavoro sono definiti solo una volta che definiamo il sistema

sistema chiuso ⇒ impermeabile a materia

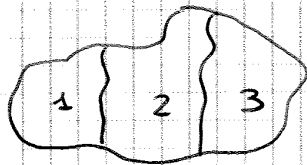
aperto ⇒ permeabile a materia

Un sistema chiuso può essere isolato ⇒ non lascia passare materia ed energia

Ci si occupa di un sistema e' isolato se esso non risente nessun effetto dell'ambiente esterno (ad. es. se fuori ci sono -35°C non cambia nulla dentro)

Ci sono 2 tipi di grandezze

{	estensive → dipendono dalla m del sistema
	intensive → NON dipendono dalla m del sistema



Il valore di una gr. estensiva è = alla somma dei valori delle grandezze delle sue parti.

↳ il volume ad esempio (m, U, H, ...)

grand. intensive: T, P, η , ...

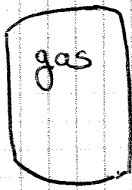
possiamo convertire ogni grandezza estensiva in intensiva

ad. es. $\hat{V} = \frac{V}{n}$ volume molare (V_m sul libro)

$\hat{V} = \frac{V}{m}$ volume massico (v sul libro)

variabili di stato \Rightarrow definiscono lo stato di eq. (variabili indep.)

Funzioni di stato \Rightarrow si ricavano dalle variabili di stato (variabili dep.) mediante equazioni di stato



$$PV = nRT$$

stato $[P, T, n]$ ^{variabili di stato}

eq. di stato $V = \frac{nRT}{P}$

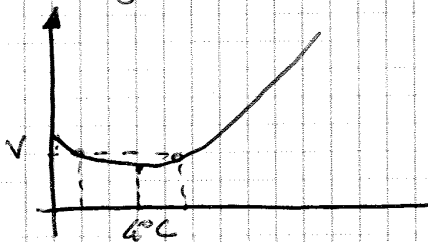
Funzioni di stato V

ma posso ridefinire lo stato $[P, V, n]$

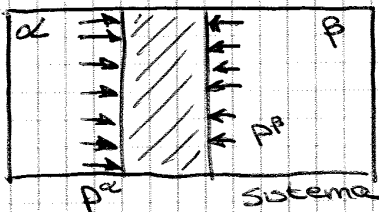
eq. di stato $T = \frac{PV}{nR}$

funz. di stato T

se scegliessimo $[P, V, n]$ per H_2O a basse T avremmo dei problemi



$n = 1 \text{ mol}$
 $P = 1 \text{ bar}$
 V



$$F^{\alpha} = P^{\alpha} S$$

$$F^{\beta} = P^{\beta} S$$

P uniforme perche' a sia eq. meccanico

T uniforme perche' a sia eq. termico

gas ideali

$$PV = nRT$$

\Rightarrow nelle miscele $n = n_1 + n_2 + \dots + n_c$

$$x_c = \frac{n_c}{n}$$

def. frazione molare

$$P_c = x_c P$$

def. pressione parziale

$$\Rightarrow x_c P V = x_c n R T$$

$$P_c V = n_c R T$$

gas ideali (per i singoli componenti)

$$\frac{P_c V}{n_c} = R T \quad \Rightarrow \quad P_c \tilde{V} = R T$$

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

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

$$F(x, y) \rightarrow z(x, y)$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}}$$

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

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

$$\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} = -1$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$$

In un sistema monofasico

$$V = f(P, T, n) = n \cdot g(P, T)$$

$$\tilde{V} = g(P, T)$$

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

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

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

calcolo le rispettive derivate parziali

08/03

I PRINCIPIO

attività di un sistema a compiere lavoro \leftrightarrow energia

Esiste una proprietà estensiva dello stato del sistema, l'energia, definita a meno di una costante additiva, che si conserva nelle trasformazioni

quindi possiamo calcolare solo variazioni di energia

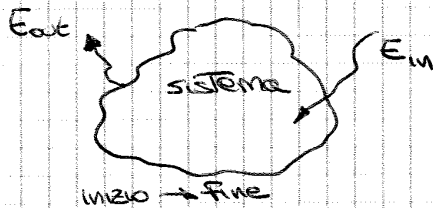
Energia è la somma di 3 contributi

$$E = U + K + \Phi = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

interna
(dovuta alle forze intermolecolari)

cinetica
(E che un sistema ha se si muove)

potenziale
(E che un sistema ha a causa della sua pos.)



$$E_f - E_{in} = E_{in} - E_{out} = \Delta E$$

Consideriamo sistemi chiusi (per semplicità) a meno che non venga esplicitamente detto

L'E può essere trasferita sotto forma di lavoro oppure sotto forma di calore

1) lavoro: trasferim. di E per azioni meccaniche o elettriche

2) calore: trasferim. di E a seguito di diff. di temperatura

\Rightarrow calore assunto > 0 se entrante nel sistema

lavoro assunto < 0 se entrante nel sistema (per gli ing.)

$$\Rightarrow \Delta E = q - l = \Delta U + \Delta K + \Delta \Phi$$

nelle trasf. che interessano a noi ing. chimici quasi sempre

$$\Delta K, \Delta \Phi \ll \Delta U$$

quindi ΔK e $\Delta \Phi$ sono spesso trascurabili

vediamo perché con un esempio: prendiamo 1 kg H_2O e gli applichiamo 3 trasformazioni

1) $0 \text{ m/s} \rightarrow 100 \text{ m/s}$ (trasf. esterna)

$$\Delta E = \Delta K = m \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = 5000 \text{ J} = 5 \text{ kJ}$$

2) $h = 0 \text{ m} \rightarrow 100 \text{ m}$

$$\Delta E = \Delta \Phi = mgh = 1000 \text{ J} = 1 \text{ kJ}$$

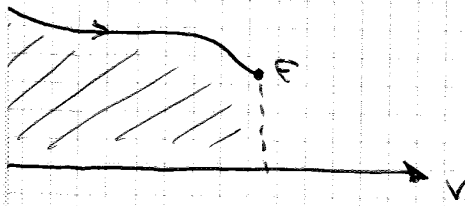
3) $T = 20^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$ (solo 10°C di differ.)

$$\Delta E = \Delta U = m C_v \Delta T = 42000 \text{ J} = 42 \text{ kJ}$$

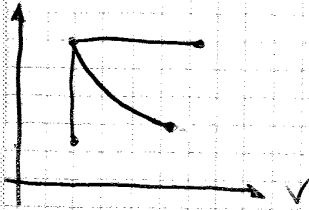
\Rightarrow una variazione minima di T aumenta di molto la ΔU !

\Rightarrow quasi sempre il 1° p. è $\Delta U = q - l$

una generica transf.



obtenibile dall'isobara e' maggiore di quella ottenibile
sistema



perfetti e' comodo seguire la trasformaz. politropica

$\gamma = \text{cost}$ al variare di θ posso passare da una transf. accelerata

- 1) $\theta = 0$ isobara
- 2) $\theta = 1$ isoterma
- 3) $\theta \rightarrow \infty$ isocora

o e per una politropica con θ generico

$$P = P_c V_c^\theta \Rightarrow P = \frac{V_c V_c^\theta}{V^\theta}$$

$$dV = P_c V_c^\theta \int_{V_c}^{V_f} \frac{dV}{V^\theta} = P_c V_c^\theta \left[\frac{1}{1-\theta} V^{1-\theta} \right]_{V_c}^{V_f} =$$

$$\theta \left(V_f^{1-\theta} - V_c^{1-\theta} \right) =$$

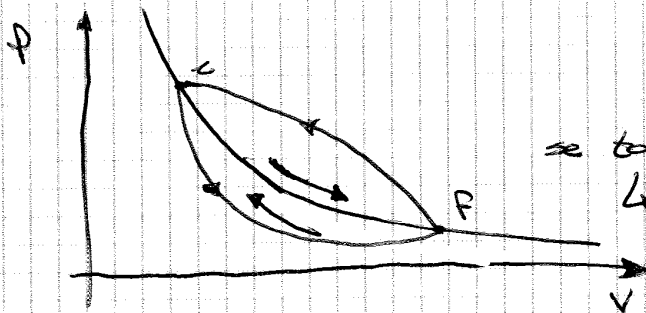
per $V_c^{1-\theta}$

$$\frac{1}{\theta} \left(\left(\frac{V_f}{V_c} \right)^{1-\theta} - 1 \right)$$

di volume di una politropica

$$= \frac{P_c V_c}{1-\theta} \left(\left(\frac{V_f}{V_c} \right)^{1-\theta} - 1 \right)$$

supponiamo di avere un sistema

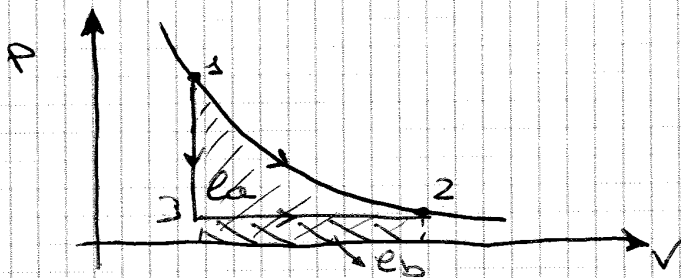


se tolgo piano piano i gravelli
 $\hookrightarrow e_{netto} = 0$

La Temp del sistema diventa più alta

se tolgo i gravelli velocemente
 irreversibile \Rightarrow infatti $e_{C \rightarrow F} < e_{F \rightarrow C}$

Consideriamo 2 punti a T uguali



n moli di gas perfetto
 $P_1, V_1 \rightarrow P_2, V_2$
 T T

per farla avvenire a T che ho due modi

$\left\{ \begin{array}{l} \text{trasf. isoterma reversibile} \\ \text{da 1 a 3, da 3 a 2} \\ \text{isocora + isobara} \end{array} \right.$

\Rightarrow il lavoro NON è una funzione di stato (perché dipende dalle trasformazioni che applico)

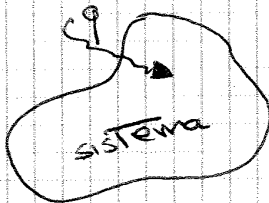
10/03

Esaminiamo il CALORE

\hookrightarrow attraverso la variazione di temperatura

in un sistema monofasico

$$q \propto \Delta T, m$$



guardiamo alla temperatura

$$q \approx C(T_f - T_i) \text{ ma è approssimata}$$

quindi è meglio la forma differenziale (perché C varia (reggiam.))

$$dq = C dT = m \hat{C} dT = n \tilde{C} dT$$

capacità termica

calore specifico
massico

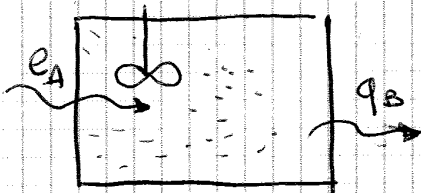
calore specifico
molare

C varia quindi

$$C_{\text{trasformazione}} = \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\text{trasf.}}$$

idem per \hat{C} e \tilde{C}

perché è non è funzione di stato



in questo caso

$$q_A - e_A = U_3 - U_2 = U_1 - U_2 = -(U_2 - U_1) = e_A$$

Entalpia

$$H = U + PV$$

entalpia

U energia interna

1) Trasf. a $P = \text{cte}$ sistema chiuso, lavoro solo di volume

$$q_p - e_p = \Delta U$$

$$e_p = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$q_p = \Delta U + e_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 =$$

$$= \underbrace{(U_2 + P_2 V_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + P_1 V_1)}_{H_1}$$

$$\Rightarrow q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

2) Trasf. a $V = \text{cte}$ sistema chiuso, lavoro solo di volume

$$q_v - e_v = \Delta U$$

$$\Rightarrow q_v = \Delta U$$

entalpia e Funzione di stato

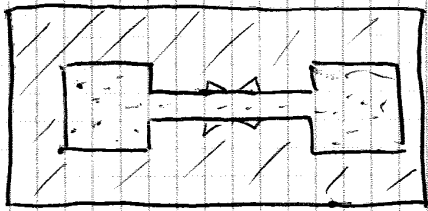
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

↳ nei gasi $\Delta(PV)$ è importante e trascurabile: $\Delta H = \Delta U$
 nelle fasi condensate $\Delta(PV)$ è trascurabile
 solidi in particolare

sistema chiuso

{ monocomponente
 monofasico
 senza reazioni chimiche
 con lavoro solo di volume

$$\Rightarrow n = \text{cost}$$



$$T_2 \rightarrow T_1$$

$$V_2 \rightarrow V_1$$

$$q - e = \Delta U$$

$$\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left(\frac{T_1 - T_2}{V_1 - V_2} \right) v \approx \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u$$

coefficiente di Joule

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u}_{\alpha_J} \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_T}_{C_v} \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}_{C_v} = -1$$

$$\alpha_J C_v = -1 \Rightarrow \alpha_J = - \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_T} = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$$

per gas ideali $\alpha_J = 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

gas ideale $\left\{ \begin{array}{l} P\tilde{V} = RT \\ \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{v}} \right)_T = 0 \end{array} \right.$

gas ideale $\tilde{u} = \tilde{u}(T)$

$$\tilde{h} = \tilde{u} + P\tilde{v} = \tilde{u} + RT$$

$\hookrightarrow \tilde{u}(T)$

$$\tilde{c}_p = \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial T} \right)_p$$

gas ideale \rightarrow

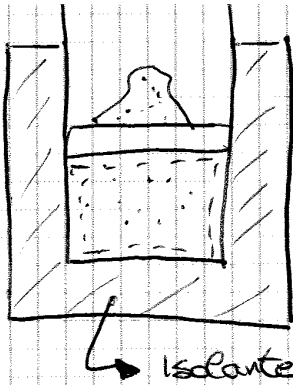
$$\tilde{c}_p = \frac{d\tilde{h}}{dT}$$

$$\tilde{c}_v = \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial T} \right)_v$$

gas ideale \rightarrow

$$\tilde{c}_v = \frac{d\tilde{u}}{dT}$$

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = \frac{d\tilde{h}}{dT} - \frac{d\tilde{u}}{dT} = \frac{RT}{K} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p$$



gas ideale con \tilde{C}_v costante
 espansione reversibile
 $dq=0$ (adiabatica)

$$dq - de = dU$$

$$de = PdV$$

$$dU = n d\tilde{u}$$

$$d\tilde{u}(T, \tilde{V}) = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}}_{\tilde{C}_v} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{V}}\right)}_{=0 \text{ per gas ideale}} d\tilde{V}$$

$$V = n\tilde{V}$$

$$de = P_n d\tilde{V} \quad dU = n \frac{d\tilde{u}}{dT} dT$$

$$dU = n d\tilde{u} = n \frac{d\tilde{u}}{dT} dT = n \tilde{C}_v dT$$

$$0 - nP d\tilde{V} = n \tilde{C}_v dT$$

$$-\frac{RT}{\tilde{V}} d\tilde{V} = \tilde{C}_v dT$$

$$\frac{R}{\tilde{C}_v} \frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{R}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p - \tilde{C}_v}{\tilde{C}_v} = \gamma - 1$$

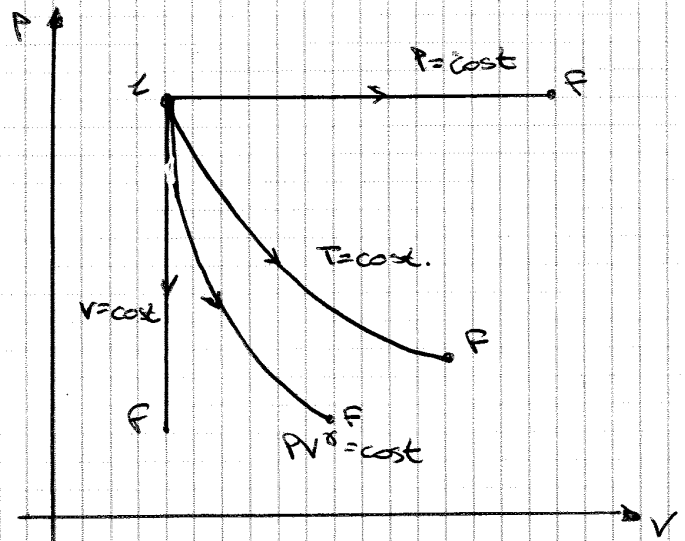
$$-(\gamma - 1) \ln \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left(\frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1}\right)^{-(\gamma - 1)} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \tilde{V}_2^{\gamma - 1} = \tilde{V}_1^{\gamma - 1}$$

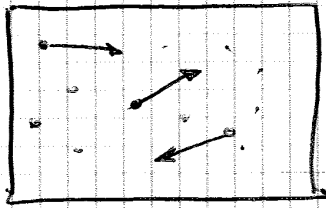
$$T = \frac{P\tilde{V}}{R}$$

$$P_2 \tilde{V}_2^\gamma = P_1 \tilde{V}_1^\gamma$$



14/03

U ENERGIA INTERNA



ogni molecola ha un'energia cinetica traslazionale e una rotazionale

$$\tilde{U} = \tilde{U}_{base} + \tilde{U}_{trasl} + \tilde{U}_{rot} + \tilde{U}_{vibr} + \tilde{U}_{interm.}$$

$$\tilde{U}_{base} \text{ per un gas perfetto} = \frac{3}{2} RT$$

$$\tilde{U}_{rot} \text{ per molecole lineari} = RT \text{ (CO}_2\text{)}$$

$$\text{per molecole non lineari} = \frac{3}{2} RT \text{ (H}_2\text{O)}$$

$$\tilde{U}_{vibr} \text{ per molecole monoatomiche} = 0$$

$$\text{per molecole biatomiche leggere} = \text{cost}$$

Gas perfetto monoatomico

$$\tilde{U} = \text{cost} + \frac{3}{2} RT$$

$$\tilde{C}_v = \frac{d\tilde{U}}{dT} = \frac{3}{2} R$$

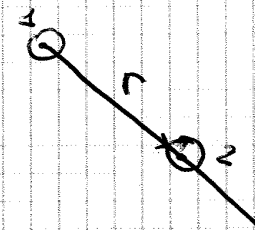
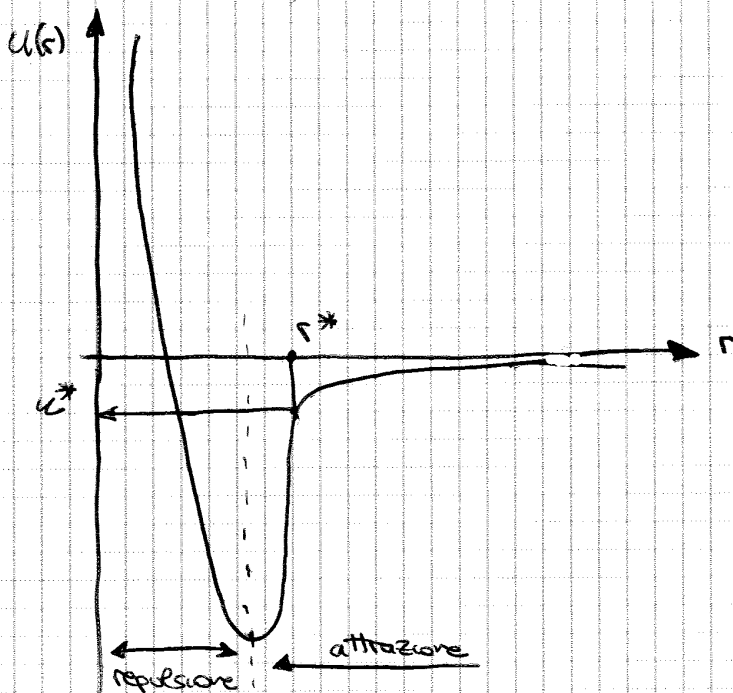
$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R = \frac{5}{2} R$$

Gas perfetto biatomico (sotto le 30/40 unità molecolari)

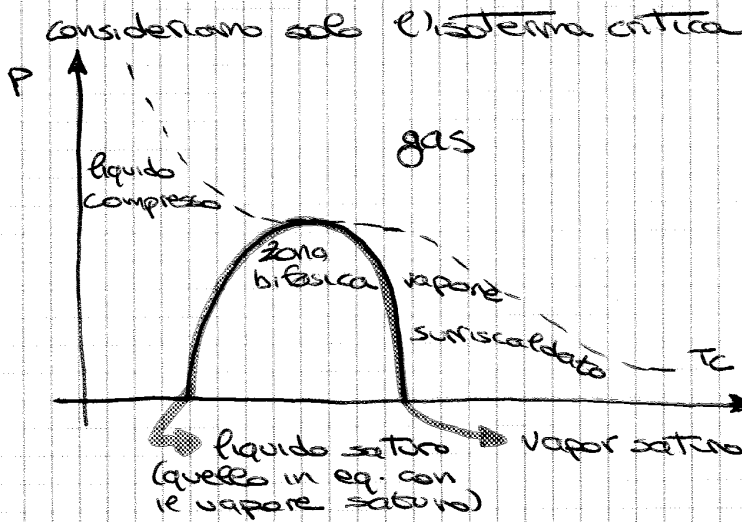
$$\tilde{U} = \text{cost} + \frac{3}{2} RT + RT$$

$$\tilde{C}_v = \frac{d\tilde{U}}{dT} = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R = \frac{7}{2} R$$



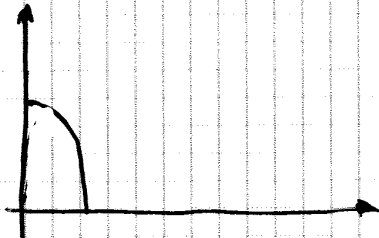
In un gas ideale quindi $\tilde{U}_{intermolecolare} = 0$ quando ρ è bassa e densità ρ è alta, $\tilde{U}_{interm.}$ è approssimabile a 0 un gas reale può avere



gas ac di sopra della Temp. critica
 vapore ac di sotto della sua Temp. critica

$T_c \text{ H}_2\text{O} = 374^\circ\text{C}$
 $T_c \text{ CO}_2 = 31^\circ\text{C}$

ma il diagramma $P-\tilde{V}$ del punto di vista pratico non sono
 poiché è il seguente



Dove reperire i dati

- tabelle
- diagrammi di stato
- eq. di stato analitiche

Usiamo approssimazioni per facilitarci i calcoli, diverse opzioni:

Ⓐ gas perfetto

Ⓑ sostanza incompressibile (buona per i solidi, se a P non altissima, e molti liquidi)

Ⓐ
$$\begin{cases} P\tilde{V} = RT \\ \tilde{U} = \tilde{U}(T), \quad \tilde{H} = \tilde{H}(T) \end{cases}$$

$$\frac{d\tilde{U}}{dT} = \tilde{C}_v dT \quad \rightarrow \quad \int d\tilde{U} = \int \tilde{C}_v dT$$

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

$$\tilde{U}(T) = \tilde{U}_{ref} + \int_{T_{ref}}^T \tilde{C}_v(T) dT \approx \tilde{U}_{ref} + \tilde{C}_v(T - T_{ref})$$

II PRINCIPIO

per impostare la conservazione dell'energia

↳ grazie al fatto che non esistono termini generativi in $q-l = \Delta E$
 e $de = E$ è una differenza

Esiste una grandezza estensiva, l'entropia S , che è una funzione di stato, la cui variazione in ogni trasformazione infinitesima è data da:

- una parte generata internamente al sistema dS_g che è nulla nelle trasformazioni reversibili e positiva in quelle naturali
- una parte dovuta allo scambio termico con l'esterno che vale

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

dove T è la temperatura assoluta del punto del sistema in cui è fornito il calore

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

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

$$\Delta S = S_p - S_c = \int \frac{dq}{T} + S_g \begin{cases} = 0 \text{ revers.} \\ > 0 \text{ nat.} \end{cases}$$

processo reversibile

$$I) dq_{rev} - dl_{rev} = dU$$

$$II) \frac{dq_{rev}}{T} + dS_g = dS$$

$$dq_{rev} = TdS$$

$$dl_{rev} = TdS - dU$$

processo naturale

$$I) dq - dl = dU$$

$$II) \frac{dq}{T} + TdS_g = TdS$$

$$dq = TdS - TdS_g$$

$$dl = TdS - dU - TdS_g$$

$$\Rightarrow dl = dl_{rev} - TdS_g$$

$$dl = dl_{rev} - dE_{dissipata}$$

consideriamo un termine di lavoro di volume in una trasf. reversibile

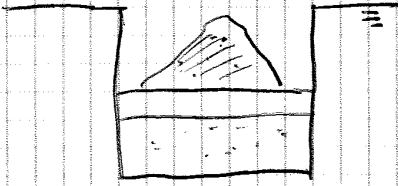
$$dl_v = PdV$$

lavoro elettrico

$$dl_e = E dQ$$

aumentando l'area aumento la tensione superf.

$$dl_a = \sigma dA$$



espansione flessibile a $T = \text{cost}$

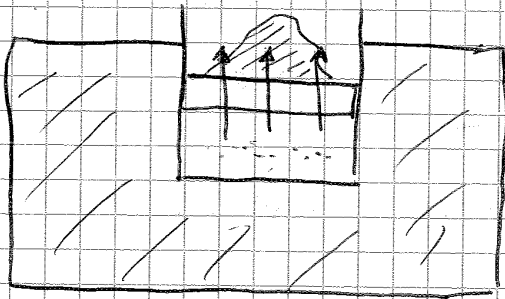
rendimento $\eta = \frac{\text{Lavoro Sull'Albero}}{\text{Calore Fornito}}$

$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \rightarrow T_H \uparrow \rightarrow \eta_{\text{Carnot}} \uparrow$

perché abbassare T_L non è possibile

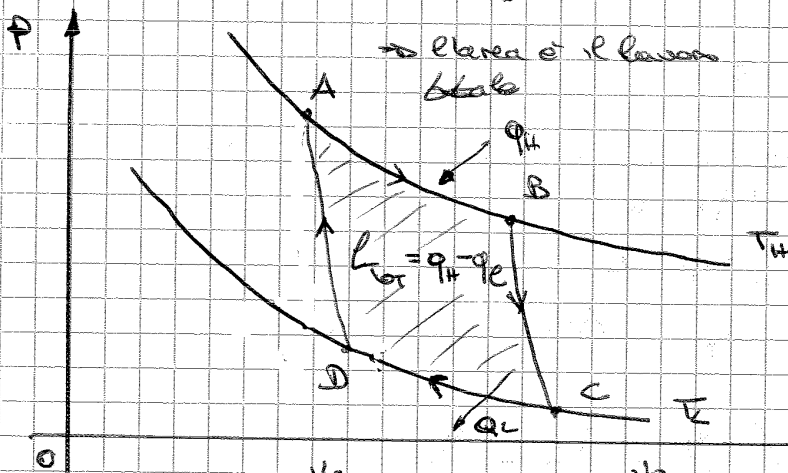
Vediamo ora diversi tipi di macchina di Carnot

1) gas ideale con $\tilde{C}_V = \text{cost}$



scambia calore solo alle T estreme (T_H e T_L)

mettendo le frecce q_H e q_L non si rispetta la condizione ma si imposta così ($q_H > 0$ se entrante, $q_L > 0$ se uscente)



AB e CD isoterme
BC e AD adiabatiche

A \rightarrow B \rightarrow C espansione
(alzo peso)

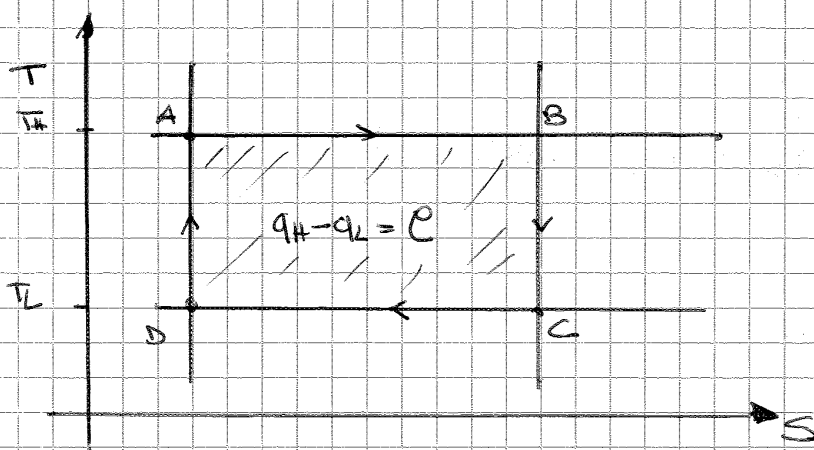
C \rightarrow D \rightarrow A compressione
(rimetto peso)

AB assorbe q_H , mentre
CD rilascia q_L

(A \rightarrow B) $\left\{ \begin{aligned} q_{AB} &= \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = nRT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \\ q_H &= q_{AB} = q_{AB} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \right.$

(B \rightarrow C) $\left\{ \begin{aligned} q_{BC} &= 0 \\ q_{BC} &= -\Delta U_{BC} = -n\Delta \tilde{U}_{BC} = -n\tilde{C}_V (T_L - T_H) = n\tilde{C}_V (T_H - T_L) \end{aligned} \right.$

$\Delta \tilde{U}_{BC} = \tilde{U}_C - \tilde{U}_B = \tilde{U}(T_C) - \tilde{U}(T_B) = \tilde{C}_V (T_C - T_B)$



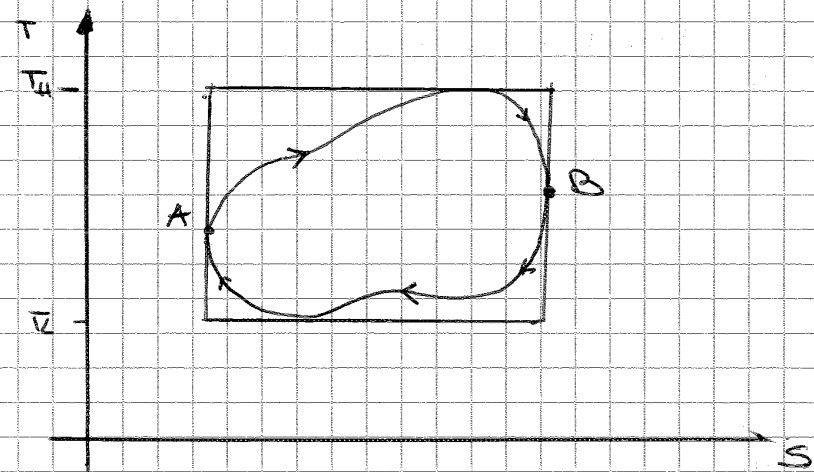
per l'adiabatica (reversibile)

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

$$= 0 \quad = 0$$

$$\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{cost.}$$

→ l'area è la differenza dei calori



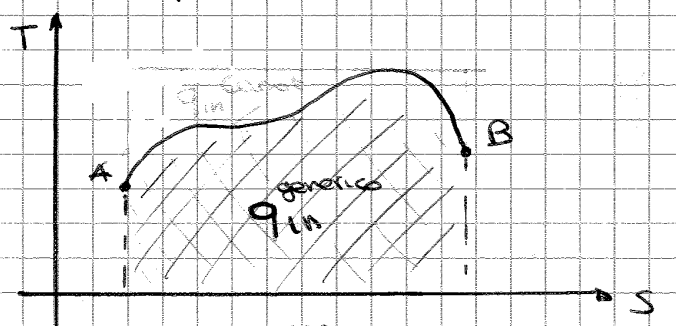
$\eta < \eta_{\text{Carnot}}$
perché?

Lo confrontano con il ciclo di Carnot che lo racchiude (alle stesse Temp.)

Se il ciclo fosse stato reversibile

→ sarebbe stato ancora più basso

$$\eta = \frac{C}{q_{in}} = \frac{-q_{out} - q_{in}}{q_{in}}$$



$$q_{in}^{gen} < q_{in}^{Carnot}$$

e anche che $q_{out}^{gen} > q_{out}^{Carnot}$

$$\eta_{gen} = 1 - \frac{q_{out}^{gen}}{q_{in}^{gen}}$$

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

$$\frac{q_{out}^{gen}}{q_{in}^{gen}} > \frac{q_{out}^{Carnot}}{q_{in}^{Carnot}}$$

$$\Rightarrow \eta_{gen} < \eta_{Carnot}$$

$$\hat{V}_c = \hat{V}_f = 0,002 \text{ m}^3/\text{kg} \left. \begin{array}{l} \text{dlogr.} \\ \text{dlogr.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} T_f = 270 \text{ K} \\ \hat{H}_f = 620 \text{ kJ/kg} \end{array}$$

$$P_f = 4 \text{ MPa}$$

$$\hat{U}_f = \hat{H}_f - P_f \hat{V}_f = 612 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta \hat{U} = \hat{q} = \hat{U}_f - \hat{U}_c = 166 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta U = 166 \text{ kJ/kg} \cdot 3 \text{ kg} = 498 \text{ kJ}$$

E3

ΔH per passaggio di una mole di H_2O da -5°C a 105°C

$$\tilde{C}_{p,s} = \tilde{C}_{p,v} = 37,7 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_{fus} \hat{H} = 1,436 \text{ kcal/mol a } 0^\circ\text{C}$$

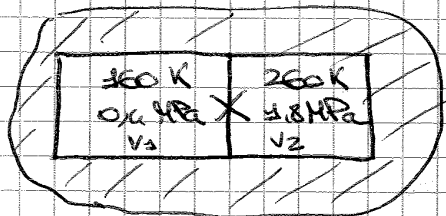
$$\tilde{C}_{p,l} = 75,3 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_{evap} \hat{H} = 9,717 \text{ kcal/mol a } 100^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_s = -5^\circ\text{C} \\ T_f = 0^\circ\text{C} \\ T_{ev} = 100^\circ\text{C} \\ T_v = 105^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$\Delta H = q_p = n \tilde{C}_{p,s} (T_{f,s} - T_s) + n \Delta_{fus} \hat{H} + n \tilde{C}_{p,l} (T_{ev} - T_{f,s}) + n \Delta_{evap} \hat{H} + n \tilde{C}_{p,v} (T_v - T_{ev}) = 5457 \text{ J}$$

ES6



CH_4

camera con pareti rigide divisa in 2 compartimenti uguali da una membrana

isolata termicamente $\Rightarrow q=0$

La membrana si rompe: $T_f = ?$ $V_f = ?$

ΔS per trasformazioni caratteristiche

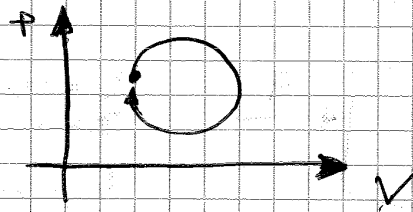
23/03

1) trasformazione ciclica

$$\Delta S_{AA} = 0$$

$$[S] = \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

$$\Delta H_{AA} = \Delta U_{AA} = 0$$

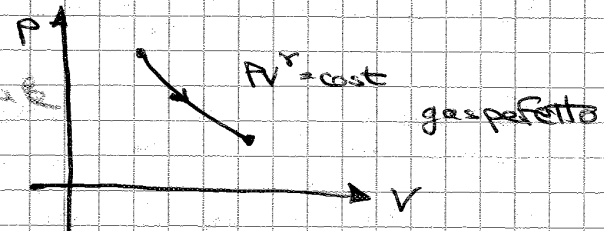


2) trasformazione adiabatica reversibile (\Rightarrow e' quindi anche isentropica)

$$dS = \frac{\delta q}{T} + dS_g$$

$\frac{\delta q}{T} = 0$ perche' adiabatica $dS_g = 0$ perche' reversibile

$$dS = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$



4) Riscaldamento di una sostanza a $P = \text{cost}$ (senza trasf. di fase) (reversibile)

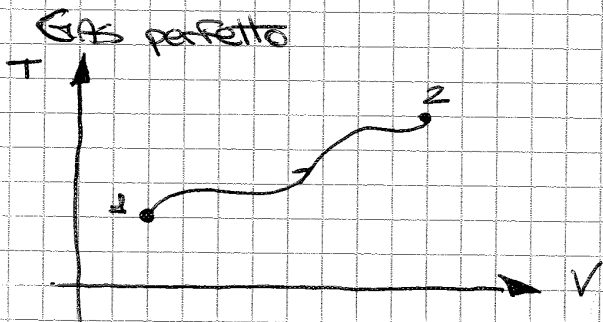
$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (C_p = \text{cost})$$

5) Riscaldamento a $V = \text{cost}$ (reversibile, no trasf. di fase)

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (C_p = \text{cost})$$



$$P\tilde{V} = RT$$

$$d\tilde{U} = \tilde{C}_v(T) dT$$

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_p(T) dT$$

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

$$dU = dq - dE$$

ipotesi: trasf. reversibile

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

ipotesi: lavoro solo di volume

$$dE = PdV$$

$$\rightarrow dU = T dS - PdV$$

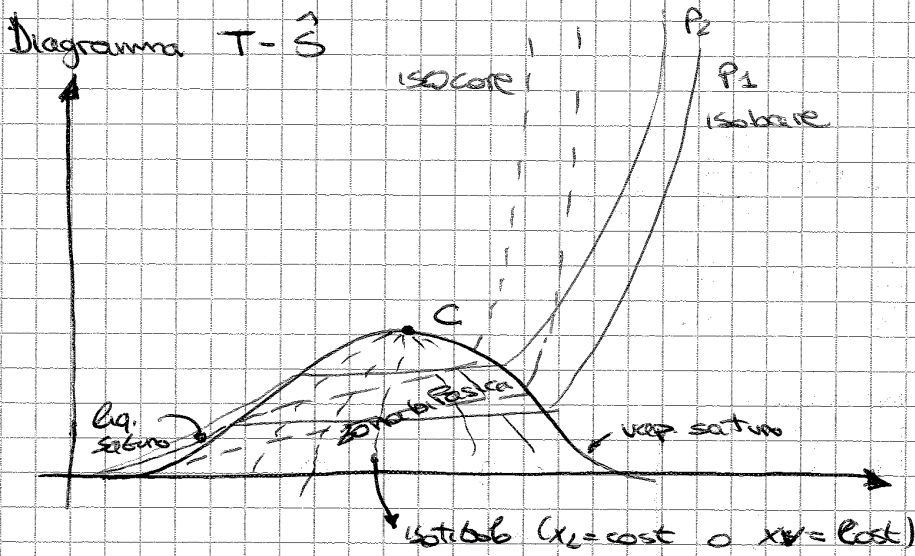
$$n\tilde{C}_v dT = T n d\tilde{S} - P n d\tilde{V}$$

$$\hookrightarrow d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_v}{T} dT + \frac{P}{T} d\tilde{V}$$

$$d\tilde{S} = \frac{\tilde{C}_v}{T} dT + \frac{P}{T} d\tilde{V}$$

se C_v costante

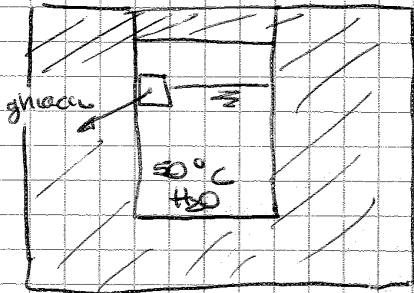
$$\Delta \tilde{S} = \tilde{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



22/03

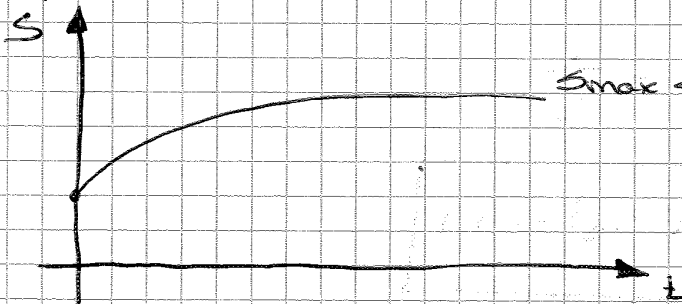
CONDIZIONI DI EQUILIBRIO

1) Sistema isolato



$dq = 0$
 $dS = dS_g$
 $dS > 0$ trans.
 $dS = 0$ equilibrio

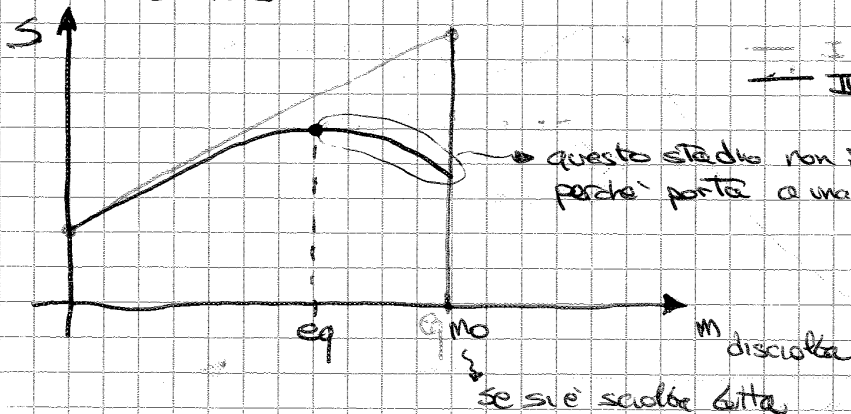
per un sistema isolato la situazione di eq. è a S_{max}



⊕ uso z come coordinata di avanzamento

C) $m_{disciolta} = 0$

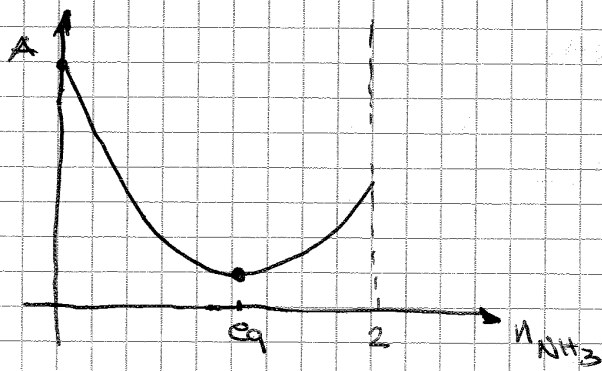
F) $m_{disciolta} > 0$



— I situazione possibile
 — II situazione possibile

questo stadio non può essere raggiunto perché porta a una diminuzione di entropia

⊕ uso m come coordinata di avanzamento



(b) con trasformazione a T, P costante

$$TdS_g = - [dU - TdS + PdV] \geq 0$$

$\underbrace{\quad}_{d(TS)} \quad \underbrace{\quad}_{d(PV)}$

$$= -(dU - d(TS) + d(PV)) =$$

$$\Rightarrow (U + PV - TS) = -dG$$

$$\boxed{G \equiv U + PV - TS = H - TS}$$

GIBBS

(stesso grafico)
di A-n_{NH3}

all'equilibrio $\Leftrightarrow G_{min}$

3) Sistema chiuso che compie lavoro non solo di volume

$$dE = PdV + dE_u$$

\swarrow lavoro di volume \searrow lavoro utile

(a) con trasformazione a T, P costante

$$(i) dq = dE = dU$$

$$(ii) TdS - TdS_g = dq$$

$$\Rightarrow TdS - TdS_g - PdV - dE_u = dU$$

$$dE_u = -dU + TdS - PdV - TdS_g =$$

$$= - [dU - d(TS) + d(PV)] - TdS_g =$$

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

$$= -dG - dE_{dissipata}$$

$$\Delta E_u = -\Delta G - E_{dissipata}$$

$$E_{u,rev} = -\Delta G$$

\rightarrow il valore utile reale sarà sempre minore del lavoro utile reversibile (che è quello max ottenibile) perché c'è energia dissipata

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

volume costante

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

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

pressione costante

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

$G(T, P)$

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

$A(T, V)$

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

$H(S, P)$

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

$U(S, V)$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} dV$$

$$\circ \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right]$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P$$

$$dU = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

• entalpia in funzione di (T, P)

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = c_p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = ?$$

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

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

ma dall'eq. di Maxwell $-\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

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

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

• entropia in funzione di

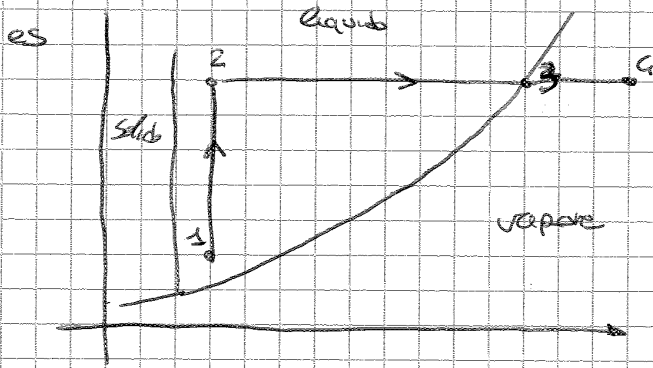
① (T, V)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = c_v \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{dall'eq. di Maxwell}$$

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$



$\Delta S_{1 \rightarrow 4} =$

$$\begin{aligned} & \Delta S_{1 \rightarrow 2} + & -nR \ln \left(\frac{P_{fin}}{P_{in}} \right) + \\ & \Delta S_{2 \rightarrow 3L} + & + \int_2^3 \frac{n C_{pL}}{T} dT + \\ & \Delta S_{3L \rightarrow 3V} + & + \frac{(n \Delta_{ev} H)}{T_3} + \\ & \Delta S_{3V \rightarrow 4} & + n C_{pV} \ln \frac{T_4}{T_3} \end{aligned}$$

effetto T su U e H è molto grande e anche S (soprattutto ad alte e basse temp.)

effetto V

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{nR}{V} - P = 0$$

→ per un gas ideale V non ha effetto su U

gas ideale: $P(T,V) = \frac{nRT}{V}$

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

Rassumendo $\left\{ \begin{array}{l} \text{gas ideale} \\ \text{gas reale} \\ \text{liquido} \\ \text{solido} \end{array} \right. \begin{array}{l} 0 \\ \text{piccolo} \\ 0 (100 \text{ bar}) \\ 0 (1000 \text{ bar}) \end{array}$

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

non può essere MA trascurato

effetto P

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

$\left\{ \begin{array}{l} \text{gas ideale} \\ \text{gas reale} \\ \text{fasi condensate} \end{array} \right. \begin{array}{l} 0 \\ \text{moderato} \\ \text{trascurabile} \end{array}$

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

gas ideale reale importante se $\Delta P < 100 \text{ bar}$ (solidi)
 fasi condensate trascurabile se $\Delta P < 10 \text{ bar}$ (liquidi)
 se $\Delta P < 10 \text{ bar}$ (liquidi)
 se $\Delta P < 100 \text{ bar}$ (solidi)

$$G = U + PV - TS$$

$$U = G - PV + TS$$

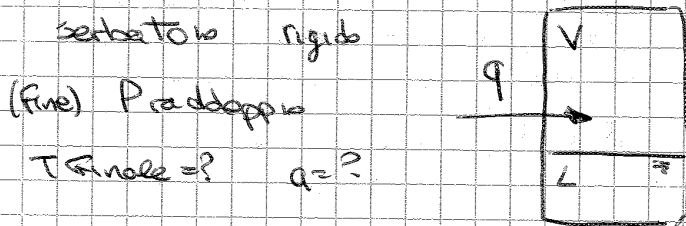
$$\begin{aligned} dU &= dG - PdV - VdP + TdS + SdT = \\ &= -SdT + VdP + \sum_c \mu_c dn_c - PdV - VdP - SdT + TdS = \\ &= TdS - PdV + \sum_c \mu_c dn_c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_c \mu_c dn_c \\ dA &= -SdT - PdV + \sum_c \mu_c dn_c \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_c \mu_c dn_c \\ dU &= TdS - PdV + \sum_c \mu_c dn_c \end{aligned}$$

es

3 kg miscela bifasica di H_2O (liq-vap)

$T = 2000^\circ C$ $x_L = 0.20$ (inverso)



Se il sistema fosse fatto di più fasi ~~risposta~~ ~~completa~~ 28/03

Vapore
Liquido
Solido

$$G = G_s + G_L + G_V$$

$$G_s = G_s(T^s, P^s, n_1^s, n_2^s, \dots, n_c^s)$$

$$dG = dG_s + dG_L + dG_V$$

$$dG_s = -S^s dT + V^s dP^s + \sum_c \mu_c^s dn_c^s$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dG &= dG_s + dG_L + dG_V = \\ &= -S^s dT + V^s dP^s + \sum_c \mu_c^s dn_c^s + \\ &\quad -S^L dT + V^L dP^L + \sum_c \mu_c^L dn_c^L + \\ &\quad -S^V dT + V^V dP^V + \sum_c \mu_c^V dn_c^V \end{aligned}$$

ma se le 3 fasi sono in equilibrio termomeccanico tutte le T e le P sono uguali

trasformazione spontanea $\Delta G < 0$

$$dG = \sum_c (\mu_c^\alpha - \mu_c^\beta) dn_c^\alpha < 0$$

consideriamo un caso particolare: $\begin{cases} \mu_1^\alpha \neq \mu_1^\beta \\ \mu_c^\alpha = \mu_c^\beta \quad c=2,3,\dots,C \end{cases}$

$$\Rightarrow dG = (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\alpha$$

se $\mu_1^\alpha > \mu_1^\beta \Rightarrow dn_1^\alpha < 0$

il componente 1 diminuisce nella fase α (la fase α si impoverisce di 1)

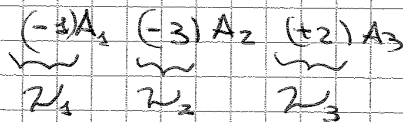
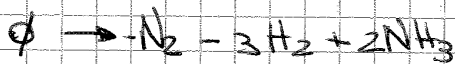
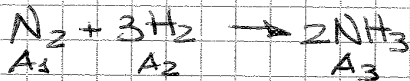
se $\mu_1^\alpha < \mu_1^\beta \Rightarrow dn_1^\alpha > 0$

sempre da potenziale chimico maggiore a quello minore (più alto è il potenziale più il componente tende a scappare)

ci fossero più fasi $\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma$

EQUILIBRIO DI REAZIONE

$$\sum_c \nu_c A_c$$



$$n_{g,c} = n_{c,0} - n_{c,0} = \nu_c \xi$$

$$\Rightarrow n_c = n_{c,0} - \nu_c \xi \quad c=1,2,\dots,C$$

30 min
 $N_2 \quad -2$

$H_2 \quad -6$

$NH_3 \quad +4$

$n_{g,c} = \nu_c \xi$

$\xi \quad +2$

$G(n_1, n_2, n_3) \quad G(\xi)$

equilibrio $G = \min \quad \frac{dG}{d\xi} = 0$

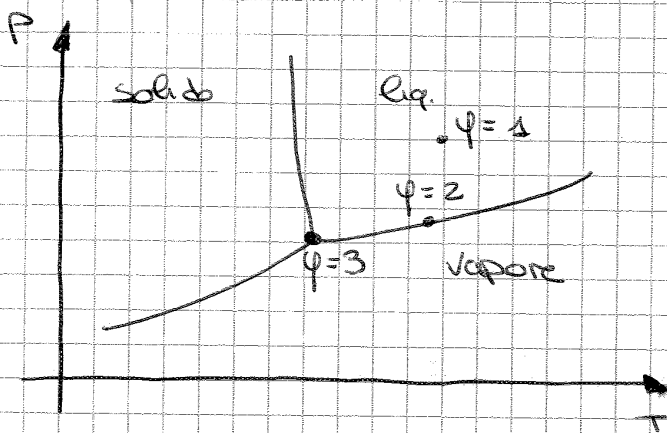
$dn_c = \nu_c d\xi \Rightarrow dG = \sum_c \mu_c \nu_c d\xi$

$$\Rightarrow \frac{dG}{d\xi} = \sum_c \mu_c \nu_c = 0$$

$$\begin{matrix} x_1^{(1)} + x_2^{(1)} + x_c^{(1)} = 1 \\ \dots \\ x_1^{(\varphi)} + x_2^{(\varphi)} + \dots + x_c^{(\varphi)} = 1 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} x_1^{(1)} + x_2^{(1)} + x_c^{(1)} = 1 \\ \dots \\ x_1^{(\varphi)} + x_2^{(\varphi)} + \dots + x_c^{(\varphi)} = 1 \end{matrix}} \right\} \varphi \text{ eq.}$$

$$\begin{matrix} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \dots \\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \dots \\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)} \end{matrix}} \right\} c(\varphi-1) \text{ eq.}$$

W = variabili - equazioni = $c\varphi + 2 + (\varphi + \varphi c - c) = c + 2 - \varphi$
 gradi di libertà grado di varianza



Supponiamo un sistema
 fisso di acqua liquida

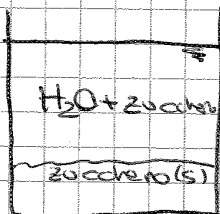
$$W = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

(P,T)

se è monofasico $\varphi = 1 \Rightarrow W = 2$
 se è bifasico $\varphi = 2 \Rightarrow W = 1$
 se $\varphi = 3 \Rightarrow W = 0$

soluzione satura di zucchero in acqua

28/03

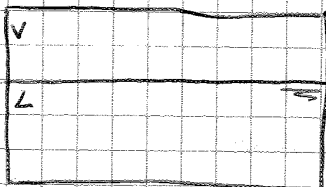


$$W = c + 2 - \varphi = 2$$

2 2

$T, P \rightarrow x_{zucch}$
 non influente per
 fasi condensate

acqua-alcool etilico



T, P
 x_w^V, x_e^V
 x_w^L, x_e^L

$$W = c + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

acqua liquida

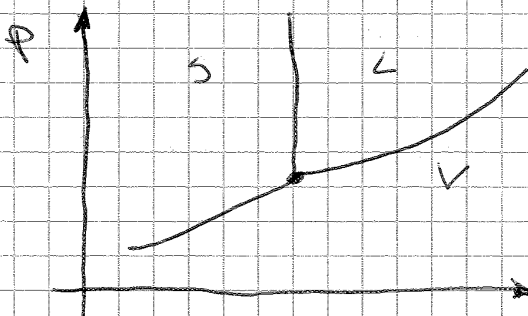


$$W = C + 2 - \varphi - \Gamma - a =$$

$$= 3 + 2 - 3 - 1 - 1 = 2$$

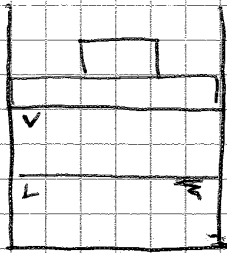
come
avremo
ottenuto
con $\nu = C + 2 - \varphi$

EQUILIBRIO BIFASICO sistemi monocomponente



analizziamo Eq. liquido-vapore

$$\mu^L = \mu^V \rightarrow \tilde{G}^L = \tilde{G}^V \rightarrow \tilde{G}(P,T) = \tilde{G}(P,T) \rightarrow f(P,T) = 0$$



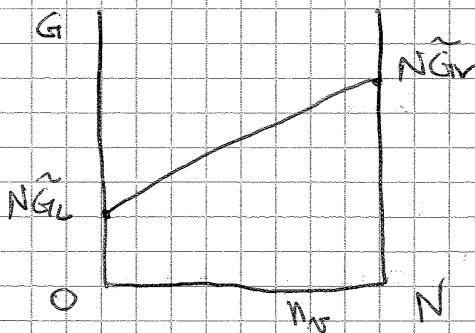
P, T cost

$$\text{no di mol } N = n_v + n_L$$

$$G = n_v \tilde{G}^V(P,T) + n_L \tilde{G}^L(P,T) =$$

$$= n_v \tilde{G}^V(P,T) + (N - n_v) \tilde{G}^L(P,T)$$

$$\tilde{G}^V > \tilde{G}^L$$



\Rightarrow se $\tilde{G}^V > \tilde{G}^L \rightarrow$ il sistema si converte compl. in liquido

se $\tilde{G}^V < \tilde{G}^L \rightarrow$ evapora

se $\tilde{G}^V = \tilde{G}^L \rightarrow$ equilibrio liquido-vapore

Semplificazioni per Clapeyron

• vapore a bassa P

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{T \Delta_{ev} \tilde{V}}$$

$$\Delta_{ev} \tilde{V} = \tilde{V}^v - \tilde{V}^l \approx \tilde{V}^v \approx \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{RT^2} \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT}$$

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

eq. di Clausius-Clapeyron

se assumiamo $\Delta_{ev} \tilde{H} \approx \text{cost}$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d \ln P}{P} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

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

Anche $\log_{10} P = A + \frac{B}{T+C}$

• ~~Fasi condensate~~

~~$\Delta_{fs} \tilde{H}$~~

~~$\Delta_{fs} \tilde{V}$~~

• Fasi condensate

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fs} \tilde{H}}{T \Delta_{fs} \tilde{V}}$$

$$\Delta_{fs} \tilde{H} \approx \text{cost}$$

$$\Delta_{fs} \tilde{V} \approx \text{cost}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{fs} \tilde{H}}{\Delta_{fs} \tilde{V}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{fs} \tilde{H}}{\Delta_{fs} \tilde{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 - T_1 = \exp \left\{ \frac{\Delta_{fs} \tilde{H}}{\Delta_{fs} \tilde{V}} (P_2 - P_1) \right\}$$



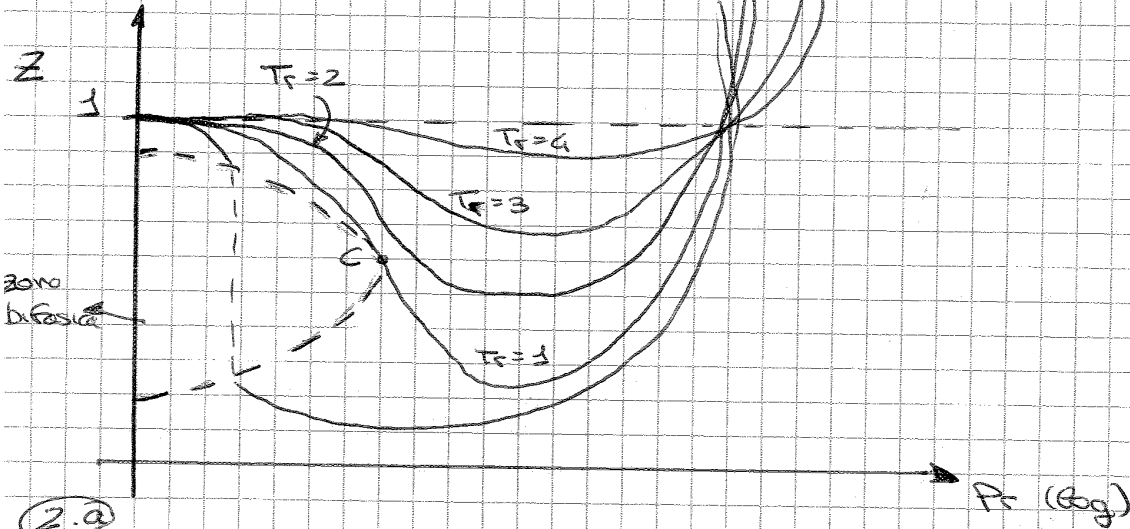
Spesso si Gascano Z_{cr}

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

legge degli stati corrispondenti a 2 parametri
 accuratezza 5%

① se $Z_{cr} \approx 0,27/0,28$

→ di solito data come diagramma



②.a Equazione del viriale per le molo da analitico

$$P\tilde{V} = RT \left(1 + \frac{B(T)}{\tilde{V}} + \frac{C(T)}{\tilde{V}^2} + \dots \right)$$

basato sulla meccanica statistica

Solo per fluidi in stato terreforme e viene troncata spesso a livello della B(T)

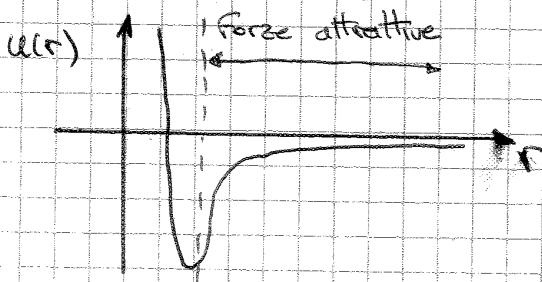
$B(T)$ → interazione fra 2 molecole (dipende dalla comp. e dalla T)
 $C(T)$ → " " " 3 " "

②.b equazione di Van der Waals

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

a e b) correzione alla legge dei gas perfetti
 volume minimo sotto cui non riusciamo a scendere (quando comprimiamo all'infinito il fluido)
 $b = \lim_{P \rightarrow \infty} \tilde{V}$

un gas reale ha una P minore di una ideale poiché oltre un fattore $\frac{a}{\tilde{V}^2}$ dobbiamo considerare l'interazione intermolecolare



considerando la porzione a dx della tratteggiata rossa

Se le molecole sono sufficientemente vicine ma non vicine da toccarsi a saranno queste forze di V.d.W.

condizioni

$$1) P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} - \frac{a}{\bar{V}_c^2}$$

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

→ al punto critico $0 = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3}$

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

→ al punto critico $0 = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4}$

$$\frac{1}{2}(\bar{V}_c - b) = \frac{2}{6}\bar{V}_c \Rightarrow \boxed{\bar{V}_c = 3b}$$

$$\frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

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

Il \bar{V}_c è difficile da misurare quindi non lo si fa

$$\Rightarrow \frac{T_c}{P_c} = \frac{8}{R} b \Rightarrow \boxed{b = \frac{RT_c}{8P_c}}$$

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

$$Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{a}{27b^2} \cdot \frac{3b}{R} \cdot \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8} = 0,375$$

di memoria

→ Z_c van der Waals → Z_c reale

Quindi il fluido di V.d.W. non è una buona approssimazione dei fluidi

$$\rightarrow \int_{\tilde{V}_L}^{\tilde{V}_L} P d\tilde{V} = -P(\tilde{V} - \tilde{V}_L)$$

$$\int_{\tilde{V}}^{\tilde{V}} P d\tilde{V} - P(\tilde{V} - \tilde{V}_L) = 0$$

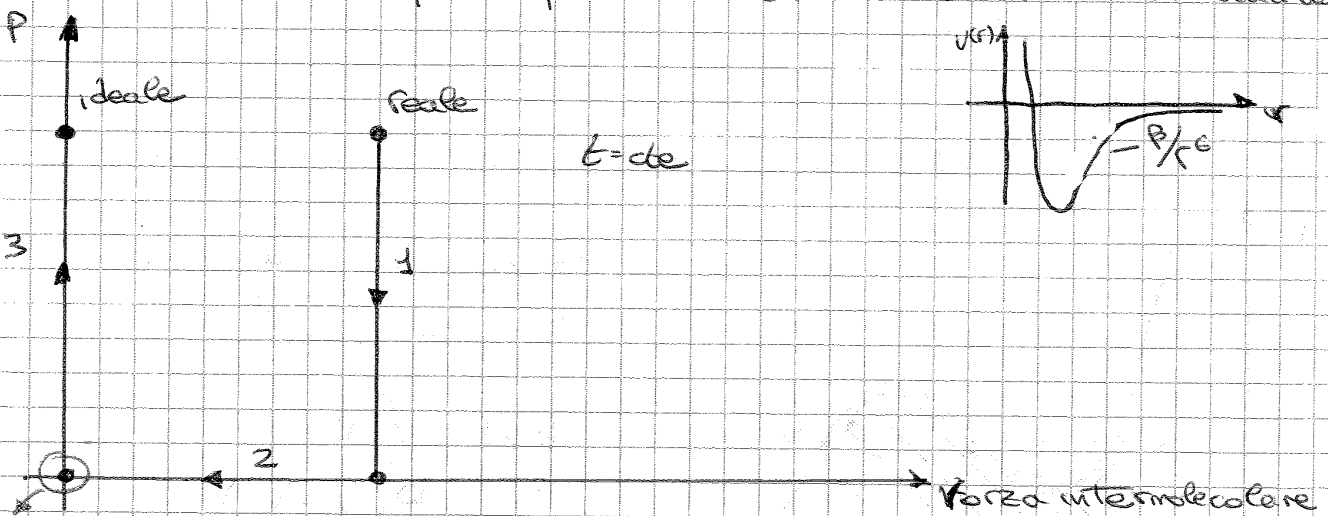
Scostamento dall'idealità

$$\tilde{H}(T, P) - \tilde{H}^{ig}(T, P)$$

differenza entalpia fluido reale e gas ideale

idem per \tilde{S}, \dots

Come valutiamo questa funzione di scostamento dall'idealità



infatti nel gas ideale non ci sono forze intermolecolari

$$\textcircled{1} [H(T, P) - \tilde{H}(T, 0)] + \textcircled{2} [\tilde{H}(T, 0) - \tilde{H}^{ig}(T, 0)] + \textcircled{3} [\tilde{H}^{ig}(T, 0) - \tilde{H}^{ig}(T, P)]$$

$$\textcircled{3} = 0$$

→ molecole talmente lontane che non interagiscono fra loro

$\textcircled{2}$ pressione = 0 → si comporta come un gas ideale

$$\textcircled{1} = \int_{P=0}^P d\tilde{H} = \int_{T=cte}^T \left[P dT + \left[\tilde{V} - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_{P,T} \right] dP \right]$$

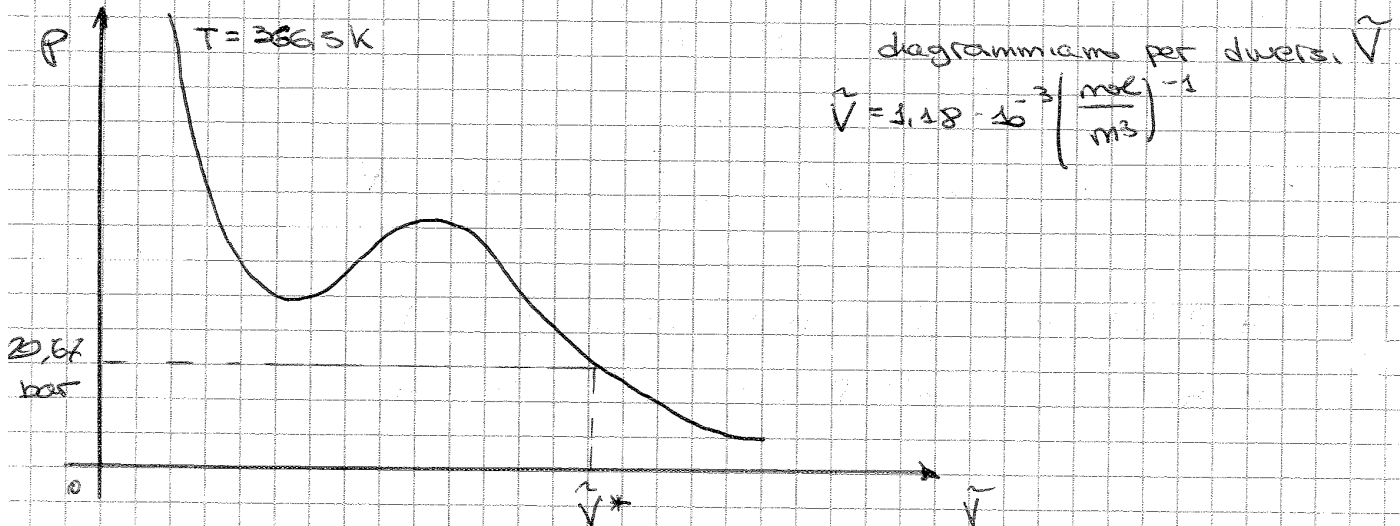
inseriremo una delle eq. cubiche

Ma è un lavoro lungo quindi di solito si trova diagrammato con la legge degli stati corrispondenti in funzione di P

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

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} = 9,664 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\rightarrow P = \frac{R T}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2}$$



Faremo quello che in fenomeni di trasporto chiamiamo bilancio di energia

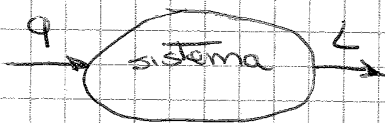
Si assume che

Equazioni di stato per proprietà intensive, valide in condizioni di equilibrio, sono estendibili puntualmente anche a non equilibrio

04/09

Bilancio di energia

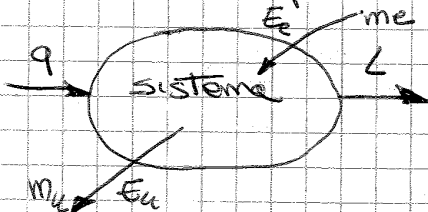
• Sistema chiuso



$$E_f - E_c = q - l$$

$$E = U + K + \phi = m(\hat{U} + \frac{v^2}{2} + gh)$$

• Sistema aperto



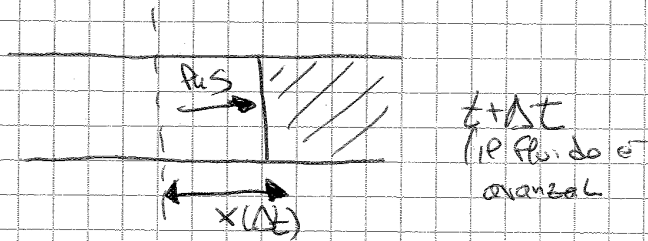
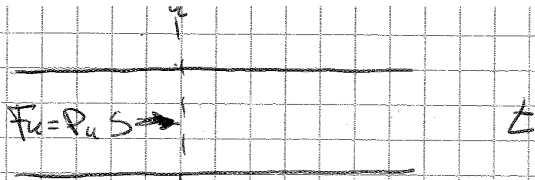
poniamo una sola corrente entrante e una uscente

$$E_c = m_e \hat{E}_e = m_e (\hat{U}_e + \hat{K}_e + \hat{\phi}_e)$$

$$E_u = m_u \hat{E}_u$$

$$E_f - E_c = q - l + E_e - E_u$$

valgono per procedimenti finiti, mentre in ingegneria chimica è usale plus di apparecchiature che lavorano in continuo quindi ci conviene indicare rispetto a un certo tempo \Rightarrow si usano le portate



$$\frac{E_{p,u}(\Delta t)}{\Delta t} = P_u \hat{V}_u \frac{m_u(\Delta t)}{\Delta t} \Rightarrow \dot{E}_{p,u} = \dot{m}_u P_u \hat{V}_u$$

~~$\dot{E}_{p,u} = \dot{m}_u P_u \hat{V}_u$~~

$$\dot{E} = \dot{m}_u P_u \hat{V}_u - \dot{m}_e P_e \hat{V}_e$$

$$\Rightarrow \dot{E} = \dot{E}_u + \dot{m}_u P_u \hat{V}_u - \dot{m}_e P_e \hat{V}_e + \dot{E}_v$$

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

$\Delta \hat{U} \Rightarrow \Delta \hat{K}, \Delta \hat{\Phi}$

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

Bilancio energetico Istantaneo

in un sistema stazionario

$$\frac{dU}{dt} = 0$$

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

$$\frac{dV}{dt} = 0 \Rightarrow P \frac{dV}{dt} = 0$$

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

ri facendo tutto per il caso non istantaneo

$$m (\hat{U}_f - \hat{U}_c) = q - E_u - E_v + m \hat{H}_e - m \hat{H}_u$$

Trasformazione finita

Miscela reattive

5/04

Substanza solida incompressibile con \tilde{c}_p costante

$$\tilde{H}(T) = \tilde{H}_{ref} + \tilde{c}_p (T - T_{ref})$$

$$\Delta\tilde{H}(T) = \tilde{c}_p (T_2 - T_1)$$

miscela di A e B

$$\tilde{H}_A(T) = \tilde{H}_{A,ref} + \tilde{c}_{pA} (T - T_{A,ref})$$

$$\tilde{H}_B(T) = \tilde{H}_{B,ref} + \tilde{c}_{pB} (T - T_{B,ref})$$



$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) =$$

$$= n_A \tilde{H}_A(T_2) + n_B \tilde{H}_B(T_2) - n_A \tilde{H}_A(T_1) - n_B \tilde{H}_B(T_1) =$$

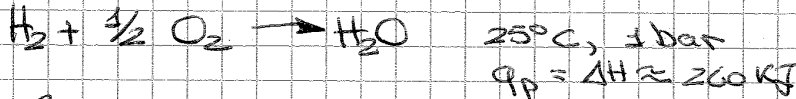
$$= n_A (\tilde{H}_{A,ref} + \tilde{c}_{pA} (T_2 - T_{A,ref})) + n_B (\tilde{H}_{B,ref} + \tilde{c}_{pB} (T_2 - T_{B,ref})) +$$

$$- n_A (\tilde{H}_{A,ref} + \tilde{c}_{pA} (T_1 - T_{A,ref})) - n_B (\tilde{H}_{B,ref} + \tilde{c}_{pB} (T_1 - T_{B,ref})) =$$

$$= n_A \tilde{c}_{pA} (T_2 - T_1) + n_B \tilde{c}_{pB} (T_2 - T_1)$$

→ per H, S, U posso scegliere $T_{ref}, \delta_{ref}, U_{ref}$ che più mi piace

MA se avvengono reazioni no



$$\tilde{H}_2(T) = \tilde{H}_{2,ref} + \tilde{c}_{p,2} (T - T_{ref,2})$$

$$\Delta H = \underbrace{1 \cdot \tilde{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T)}_{1 \text{ mole di H}_2\text{O}} - \left[\underbrace{1 \cdot \tilde{H}_{\text{H}_2}(T)}_{1 \text{ mole di H}_2} + \underbrace{0,5 \tilde{H}_{\text{O}_2}(T)}_{\frac{1}{2} \text{ mole di O}_2} \right] =$$

$$= \tilde{H}_{ref, \text{H}_2\text{O}} + \tilde{c}_{p, \text{H}_2\text{O}} (T - T_{ref, \text{H}_2\text{O}}) - \left[\tilde{H}_{ref, \text{H}_2} + \tilde{c}_{p, \text{H}_2} (T - T_{ref, \text{H}_2}) + \right.$$

$$\left. + 0,5 \tilde{H}_{ref, \text{O}_2} + 0,5 \tilde{c}_{p, \text{O}_2} (T - T_{ref, \text{O}_2}) \right]$$

non posso scegliere gli stati di riferimento come voglio

$$\text{se } T_{ref, \text{H}_2\text{O}} = T_{ref, \text{O}_2} = T_{ref, \text{H}_2} = 25^\circ \Rightarrow \tilde{H}_{ref, \text{H}_2\text{O}} - \tilde{H}_{ref, \text{H}_2} - \frac{1}{2} \tilde{H}_{ref, \text{O}_2} = 260\text{kJ}$$

e così determinavo gli stati di riferimento

MA quello è un caso particolare, come fare in generale?



$$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \quad \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}) = \hat{H}_T^\circ(\text{CO}) - \hat{H}_T^\circ(\text{C}) - \frac{1}{2}\hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \quad \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}_2) = \hat{H}_T^\circ(\text{CO}_2) - \hat{H}_T^\circ(\text{C}) - \hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 \quad \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2) = \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2) - \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2)$$

$$\hat{H}_T^\circ(\text{CO}) = \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}) + \hat{H}_T^\circ(\text{C}) + \frac{1}{2}\hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\hat{H}_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\hat{H}_T^\circ(\text{CO}_2) = \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}_2) + \hat{H}_T^\circ(\text{C}) + \hat{H}_T^\circ(\text{O}_2)$$

$$\hat{H}_T^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2) + \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= \hat{H}_T^\circ(\text{CO}_2) + \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2) - \hat{H}_T^\circ(\text{CO}) - \hat{H}_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= \sum_c \nu_c \Delta_f H_{T,c}^\circ \end{aligned}$$

- elementi nella forma più stabile : $\hat{H}_{298,15}^\circ = 0 = \Delta_f \hat{H}_{298,15}^\circ$

- composti $\hat{H}_{298,15}^\circ = \Delta_f \hat{H}_{298,15}^\circ$

$$\hat{H}_T^\circ = \hat{H}_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T c_p^\circ(T) dT$$

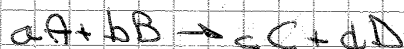
07/09

Supponiamo di avere un certo $\Delta_r H_{T_1}^\circ$, come troviamo $\Delta_r H_{T_2}^\circ = ?$

La reazione è $\sum_c \nu_c A_c$

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_c \nu_c \hat{H}_{T,c}^\circ$$

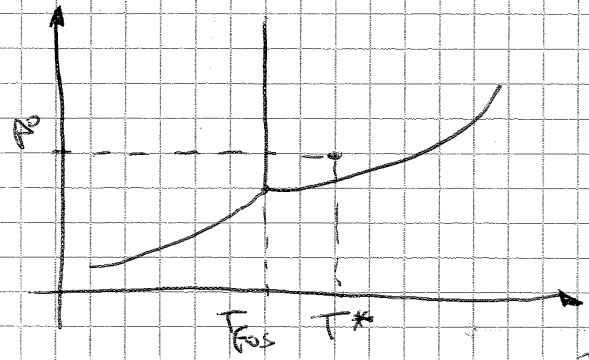
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{T_2}^\circ &= \sum_c \nu_c \hat{H}_{T_2,c}^\circ = \sum_c \nu_c \left(\hat{H}_{T_1,c}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,c}^\circ dT \right) = \\ &= \sum_c \nu_c \hat{H}_{T_1,c}^\circ + \sum_c \nu_c \int_{T_1}^{T_2} c_{p,c}^\circ dT = \\ &= \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_c \nu_c c_{p,c}^\circ \right) dT \end{aligned}$$



$$\int_{T_1}^{T_2} \sum_c \nu_c c_{p,c}^\circ dT = \int_{T_1}^{T_2} (c \cdot c_{p,c}^\circ + d \cdot c_{p,d}^\circ - a \cdot c_{p,a}^\circ - b \cdot c_{p,b}^\circ) dT$$

no tabelle di scritto analiamo

$$\tilde{S}_{T^*}^0 = \tilde{S}_{OK}^0 + \int_{OK}^{T^*} \frac{C_{p,liq}^0}{T} dT + \int_{T^*}^{T_{fus}} \frac{C_{p,liq}^0}{T} dT + \frac{\Delta_{fus}H^0}{T_{fus}}$$



Si è scelta come convenzione $\tilde{S}_{T,c}^0 = 0$ e non come per entalpia perché quest'ultima è misurabile per ingegneri, l'altra no.

$$\Delta_r S_T^0 \neq \frac{\Delta_r H_T^0}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_T^0 = \sum_i W_i \tilde{S}_T^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT$$

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT$$

Energia libera di Gibbs

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i W_i \tilde{G}_{T,c}^0 = \sum_i W_i \Delta_r \tilde{G}_{T,c}^0$$

come fare se non ho tabelle e $\Delta_r \tilde{G}_{T,c}^0$ alla T che voglio

$$1) \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

oppure

$$2) \tilde{G}_{T,c}^0 = \tilde{H}_{T,c}^0 - T \tilde{S}_{T,c}^0 \text{ e sostituisco}$$

$T_1 = 360 \text{ K}$	$T_2 = 260 \text{ K}$
$P_1 = 0,4 \text{ MPa}$	$P_2 = 1,2 \text{ MPa}$
① \checkmark	② \times

adiabatico
CHG
 $T_{fin} = ?$ $P_{fin} = ?$

Inizio

1) $T_1 = 360 \text{ K}$
 $P_1 = 0,4 \text{ MPa}$ diagramma

$\hat{V}_1 = 0,2 \text{ m}^3/\text{kg}$
 $\hat{H}_1 = 680 \text{ kJ/kg}$
 $\hat{U}_1 = \hat{H}_1 - P_1 \hat{V}_1 = 600 \text{ kJ/kg}$

2) $T_2 = 260 \text{ K}$
 $P_2 = 1,2 \text{ MPa}$ diagramma

$\hat{V}_2 = 0,07 \text{ m}^3/\text{kg}$
 $\hat{H}_2 = 820 \text{ kJ/kg}$
 $\hat{U}_2 = \hat{H}_2 - P_2 \hat{V}_2 = 744 \text{ kJ/kg}$

Fine

$q - e = \Delta U \Rightarrow \Delta U = 0$
 $\Rightarrow \Delta V = 0$

2 condizioni
per 2 equazioni

$V_{fin} = V_{in}$
 $(m_1 + m_2) \hat{V}_F = m_1 \hat{V}_1 + m_2 \hat{V}_2$

$m_1 = \frac{V}{\hat{V}_1}$ e $m_2 = \frac{V}{\hat{V}_2}$

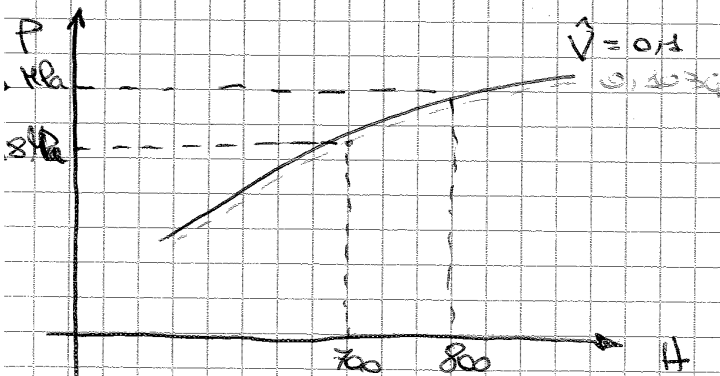
$\Rightarrow 2V = V \left(\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2} \right) / V_F \Rightarrow \hat{V}_F = \frac{2}{\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2}} = 0,1037 \text{ m}^3/\text{kg}$

$U_{in} = U_F$

$m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 = (m_1 + m_2) \hat{U}_F$

$\frac{V}{\hat{V}_1} \hat{U}_1 + \frac{V}{\hat{V}_2} \hat{U}_2 = \left(\frac{V}{\hat{V}_1} + \frac{V}{\hat{V}_2} \right) \hat{U}_F \Rightarrow \hat{U}_F = \frac{1}{\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2}} \left(\frac{\hat{U}_1}{\hat{V}_1} + \frac{\hat{U}_2}{\hat{V}_2} \right) = 706,6 \text{ kJ/kg}$

se diagramma



per controllo:

Ⓐ $h = 700 \text{ kJ/kg} \rightarrow P = 0,4 \text{ MPa}$
 $\hookrightarrow \hat{U} = \hat{H} - P \hat{V} = 637 \text{ kJ/kg}$ non univ. bene

Ⓑ $h = 800 \text{ kJ/kg} \rightarrow P = 1,2 \text{ MPa}$
 $\hookrightarrow \hat{U} = 693,3 \text{ kJ/kg}$

$\hat{H} = 820 \text{ kJ/kg} \Leftrightarrow P = 1,2 \text{ MPa}$ $\hat{U} = 706,6 \text{ kJ/kg}$

<p>INIZIO</p> $P_2 = \frac{P_2}{P_c} = \frac{30 \text{ bar}}{50,26 \text{ bar}} = 0,5957$ $T_{c2} = \frac{T_2}{T_c} = \frac{(300 + 273) \text{ K}}{282,6 \text{ K}} = 1,32$	<p>Fine</p> $P_{c4} = \frac{P_4}{P_c} = 0,4$ $T_{c4} = \frac{T_4}{T_c} = 1,5$
---	---

$$d\hat{H} = \hat{c}_p dT + \left(\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \right) dP$$

ma noi non abbiamo un gas perfetto \rightarrow f di scostamento da idealità

$$\begin{aligned} \hat{H}_4 - \hat{H}_2 &= (\hat{H}_4 - \hat{H}_4^g) + (\hat{H}_4^g - \hat{H}_2^g) + (\hat{H}_2^g - \hat{H}_2) \\ &+ \int_{T_2}^{T_4} \hat{c}_p^*(T) dT + \\ &+ \left[0,944T + 3375 \cdot 10^{-5} T^2 \right]_{273}^{127623} + \\ &+ 718,8 \text{ cal/mol} + \end{aligned}$$

dal grafico legge

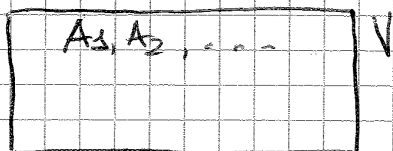
$$\frac{\hat{H}_4^g - \hat{H}_2^g}{T_{cr}} = 0,25 \Rightarrow \hat{H}_4 - \hat{H}_4^g = -0,25 T_{cr} = -70,6 \text{ cal/mol}$$

$$\frac{\hat{H}_2^g - \hat{H}_2}{T_{cr}} = 0,65 \Rightarrow \hat{H}_2^g - \hat{H}_2 = 183,6 \text{ cal/mol}$$

$$\Rightarrow \hat{H}_4 - \hat{H}_2 = -70,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} + 718,8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} + 183,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 831,8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\frac{d\hat{h}}{d\hat{v}} = \hat{q} - \hat{p}_u - \hat{p}_v + \hat{H}_e - \hat{H}_u \Rightarrow \hat{q} = \min(\hat{H}_u - \hat{H}_e) = 1663,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

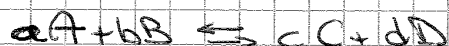
(2) miscela di gas ideali



$$P_c = \frac{nRT}{V}$$

$$\mu_c(P_c, T) = \underbrace{\mu_c(P_{\text{puro}}, P^\circ, T)}_{\mu_{T,c}^\circ} + RT \ln \frac{P_c}{P^\circ}$$

$$\mu_c(P_c, T) = \mu_{T,c}^\circ + RT \ln \frac{P_c}{P^\circ}$$



condizione di eq. $\sum_c \nu_c \mu_c = 0$

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

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

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

$$\sum_c \nu_c \mu_{T,c}^\circ = -RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}$$

$$\sum_c \nu_c \mu_{T,c}^\circ = \sum_c \nu_c \tilde{G}_{T,c}^\circ = \Delta_r G_T^\circ = \sum_c \nu_c \Delta_f G_{T,c}^\circ$$

all'equilibrio $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ$

per una reazione generica $\sum_c \nu_c A_c$

$$\sum_c \nu_c \mu_c = 0 \rightarrow \sum_c \nu_c \left(\mu_{T,c}^\circ + RT \ln \frac{P_c}{P^\circ}\right) = 0$$

$$\sum_c \nu_c \mu_{T,c}^\circ + RT \sum_c \ln \left(\frac{P_c}{P^\circ}\right)^{\nu_c} = 0$$

$$\sum_c \nu_c \mu_{T,c}^\circ = -RT \ln \prod_c \left(\frac{P_c}{P^\circ}\right)^{\nu_c} \quad \text{all'eq.}$$

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

$K_p^0 < 10^{-5}$ reazione spostata a sx

$\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} > +12$

$K_p < 1$

per avere equilibrio $-12 < \frac{\Delta_r G_T^0}{RT} < 12$

$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$

$T \rightarrow 0 \quad \Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_T^0 \quad (\text{a dx})$

$T \rightarrow \infty \quad \Delta_r G_T^0 \approx -T \Delta_r S_T^0 \quad (\text{a sx})$

Equazione di Van't Hoff

effetto di T sulle costanti di equilibrio

$\ln K_p^0 = - \frac{\Delta_r G_T^0}{RT}$

$\frac{d}{dT} \ln K_p^0 = - \frac{d}{dT} \exp \left\{ + \frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \right\} = + \left\{ + \frac{1}{RT^2} \Delta_r G_T^0 + \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta_r G_T^0)}{dT} \right\}$

$\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$

$\frac{d}{dT} \Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \frac{dG_{T,i}^0}{dT} = - \Delta_r S_T^0$

$\frac{d}{dT} \ln K_p^0 = \frac{1}{RT^2} (\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0) + \frac{1}{RT^2} (\Delta_r S_T^0) \cdot T =$

$= \frac{1}{RT^2} (\Delta_r H_T^0)$

integrando

$\ln \frac{K_p^0(T_2)}{K_p^0(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} dT \approx \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$K_p^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}}$$

(2) applicazione della stechiometria della reazione

$$n_c = n_{c,0} + \nu_c \xi$$

$$n_{\text{Tot}} = \sum_c n_c = \sum_c n_{c,0} + \xi \sum_c \nu_c = n_{t,0} + \xi \sum_c \nu_c$$

$$P_c = P_{x_c} = P \frac{n_c}{n_{\text{Tot}}} = P \frac{n_{c,0} + \nu_c \xi}{n_{t,0} + \xi \sum_c \nu_c}$$

(3) applicazione dell'equilibrio chimico

$$K_p^0 = \prod_c \left(\frac{P_c}{P^0} \right)^{\nu_c} = \prod_c \left(P \frac{n_{c,0} + \nu_c \xi}{n_{t,0} + \xi \sum_c \nu_c} \frac{1}{P^0} \right)^{\nu_c}$$

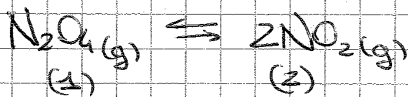
→ l'unica incognita è ξ ; mi ricorro quindi all'eq

(4) Calcolo della composizione

$$n_{c,eq} = n_{c,0} + \nu_c \xi_{eq}$$

Ma così non ho informazioni sulla velocità della reazione (ci sono reazioni che tendono talmente lentamente all'eq. che è come se non lo raggiungessero mai)

es



$$P = 2 \text{ atm}$$

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

$$\Delta_f G_{298,1}^0 = 97,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f G_{298,2}^0 = 51,31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

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

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

con t s.f.f. lungo (→ all'eq.) cosa ottengo?

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_c \nu_c \Delta_f G_{298,c}^0 = 2 \Delta_f G_{298,2}^0 - \Delta_f G_{298,1}^0 = 4,73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K_p^0(298) = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} \right\} = 0,348 \quad \left(\begin{array}{l} \text{compresenza di reagenti} \\ \text{e prodotti} \end{array} \right)$$

$$n_1 = 0,3 - 1 \cdot \xi \quad n_2 = 0,5 + 2 \cdot \xi$$

(mol) (mol)

$$\Rightarrow n_{\text{Tot}} = 0,8 + \xi \quad \Rightarrow P_1 = P \frac{0,3 - \xi}{0,8 + \xi}$$

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



se $Q_p > K_p \quad \leftarrow$

$Q_p < K_p \quad \rightarrow$

dimostrazione

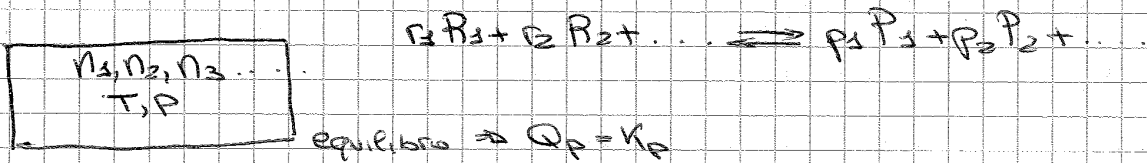
$$\sum N_i \mu_i = \sum N_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{N_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p^\circ$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln K_p^\circ \quad \text{all'eq.}$$

$Q_p^\circ > K_p^\circ \Rightarrow \Delta_r G > 0 \quad \leftarrow$

$Q_p^\circ < K_p^\circ \Rightarrow \Delta_r G < 0 \quad \rightarrow$



Cosa succede quando cambia uno dei parametri?

➊ Aumento di temperatura $T_1 \rightarrow T_2$

(a) reazione endotermica ($\Delta_r H^\circ > 0$)

$$K_p(T_2) > K_p(T_1)$$

$\Rightarrow Q_p < K_p(T_2) \Rightarrow$ la reazione procede verso destra

(b) reazione esotermica ($\Delta_r H^\circ < 0$)

$$K_p(T_2) < K_p(T_1)$$

$\Rightarrow Q_p > K_p(T_2) \Rightarrow$ la reazione procede verso sx

\Rightarrow nel senso di assorbire il calore

➋ Aumento di pressione

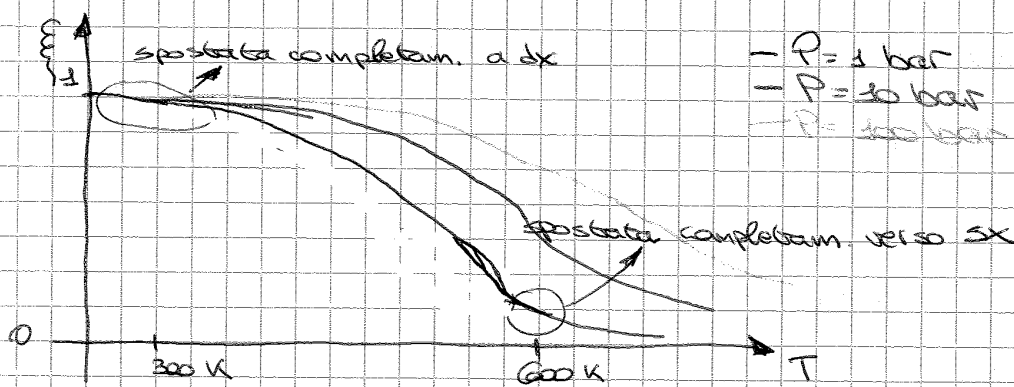
vediamo prima in un caso più semplice $A \rightleftharpoons 2B$

$$K_p = \frac{P_B^2}{P_A} = P \frac{x_B^2}{x_A} \quad Q_p = P \frac{x_B^2}{x_A}$$

$P_1 \quad Q_p = P_1 \frac{x_B^2}{x_A} = K_p$

\downarrow

$P_2 \quad Q_p = P_2 \frac{x_B^2}{x_A} > K_p \Rightarrow$ la reazione procede verso sx



all'aumentare di T la conversione diminuisce (\leftarrow)
 quindi la reazione verso i prodotti sarà favorita (es e' esotermica)

ci servono delle basi di matematica per studiare le soluzioni.

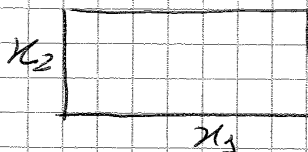
Funzione omogenea di grado q

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

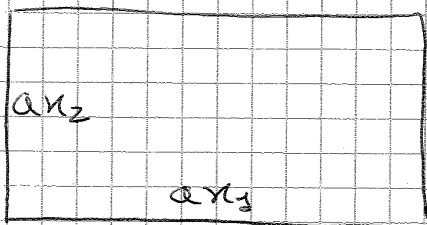
se preso un qualunque numero $a > 0$

$$f(ax_1, ax_2, ax_3, \dots, ax_n) = a^q \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Consideriamo un rettangolo di lati x_1 e x_2



$$S' = f(x_1, x_2) = x_1 \cdot x_2$$

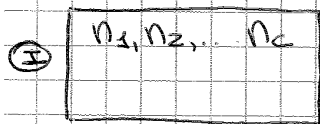


$$S'' = f(ax_1, ax_2) = a^2 x_1 x_2$$

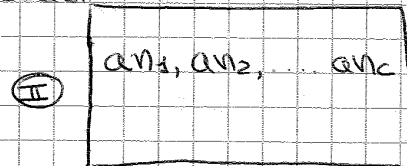
$$\Rightarrow f(ax_1, ax_2) = a^2 f(x_1, x_2)$$

\Rightarrow Funzione omogenea di grado 2

Consideriamo un sistema a T, P fissati.



monofasico



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

$$U_{II} = f(an_1, an_2, \dots, anc) = a U_I = a f(n_1, n_2, \dots, n_c)$$

$$\Rightarrow f(an_1, an_2, \dots, anc) = a f(n_1, n_2, \dots, n_c)$$

\Rightarrow l'energia interna e' una funzione omogenea di ordine 1 rispetto al no di mol

e questo vale per una qualsiasi altra variabile estensiva

\rightarrow in matematica variabile estensiva = funzione omogenea di grado 1 rispetto al numero di mol

Consideriamo di nuovo $f(x_1, x_2, \dots, x_k) = a \cdot g(x_1, x_2, \dots, x_k)$

e supponiamo di conoscere una derivata

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

Cosa posso dire di g_z ?

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

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

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

$$\Rightarrow dg_z(x_1, x_2, \dots, x_k) = dg_z(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

g_z Funzione omogenea di ordine 0 (è la derivata di una variabile estensiva e una variabile intensiva)

lo avevamo già visto con $G(n_1, n_2, \dots, n_c)$ estensiva (ordine 1)

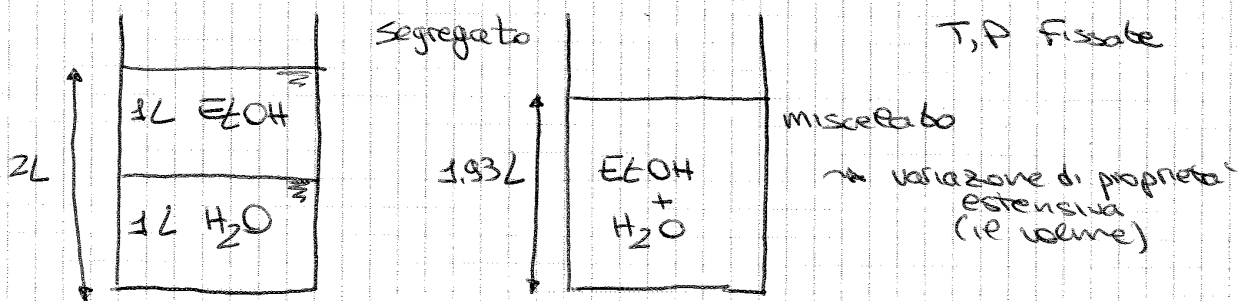
$$\mu_c = \frac{\partial G(n_1, n_2, \dots, n_c)}{\partial n_c} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_c} \right)_{T, P, n_j \neq c} \text{ intensiva (ordine 0)}$$

per Eulero

$$f(n_1, n_2, \dots, n_c) = \sum_{c=1}^c n_c \frac{\partial f(n_1, n_2, \dots, n_c)}{\partial n_c}$$

estensiva (sotto il primo gruppo) intensiva (sotto il secondo gruppo)

Perché con le soluzioni le cose si complicano?



il volume diminuisce per effetti dell'impaccamento e in parte anche perché le molecole di EtOH stanno più vicine a H₂O di quanto starebbero fra loro

$$\Delta V_{mix} = V_{mix} - V_{segr}$$

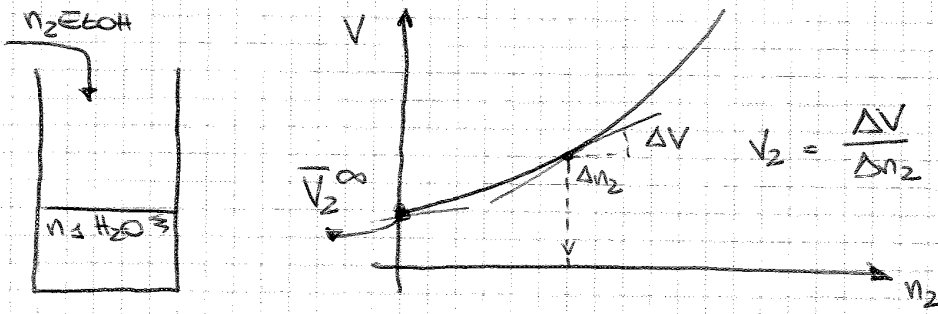
$$\bar{V}^* = \bar{V}_{EtOH}^* = V(0 \text{ mol } H_2O, 1 \text{ mol } EtOH) =$$

$$= 0 \cdot \bar{V}_{H_2O} (x_{EtOH} = 1) + 1 \cdot \bar{V}_{EtOH} (x_{EtOH} = 1) = \bar{V}_{EtOH} \Big|_{x_{EtOH} = 1} = 22,0 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n_1 + n_2} = 22,0 \frac{cm^3}{mol}$$

$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* = 99,5 cm^3$$

$$\Delta V_{mix} = V - V^* = -2,9 cm^3$$



aggiungendo una goccia di EtOH $\Delta V = \bar{V}_2^\infty n_2$

$$NaCl \text{ in } H_2O \begin{cases} \bar{V}^* = 27,0 cm^3/mol \\ \bar{V}^\infty = 44,6 cm^3/mol \end{cases}$$

$$MgSO_4 \text{ in } H_2O \begin{cases} \bar{V}^* = 45,3 cm^3/mol \\ \bar{V}^\infty = -7,0 cm^3/mol \end{cases}$$



$T = 25^\circ C$ $K_p^0 = 0,1168$

$n_{10} = 1 mol$

$n_{20} = 0 mol$

- $\xi_{eq} = ?$ con
- (a) $P = 1 bar$
 - (b) $P = 0,2 bar$
 - (c) $P = 10 bar$

$n_1 = n_{10} + n_1 \xi = 1 - \xi$

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

$n_T = n_1 + n_2 = 1 - \xi + 2\xi = 1 + \xi$

$P_1 = P \frac{1 - \xi}{1 + \xi}$ $P_2 = P \frac{2\xi}{1 + \xi}$

$$K_p^0 = \frac{P}{P^0} \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^2 = \left(\frac{P}{P_0} \frac{2\xi}{1 + \xi} \right)^2 \cdot \frac{P_0}{P} \frac{1 - \xi}{1 - \xi} = \frac{P}{P_0} \frac{(2\xi)^2}{(1 + \xi)^2}$$

Soluzione di C componenti

26/06

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

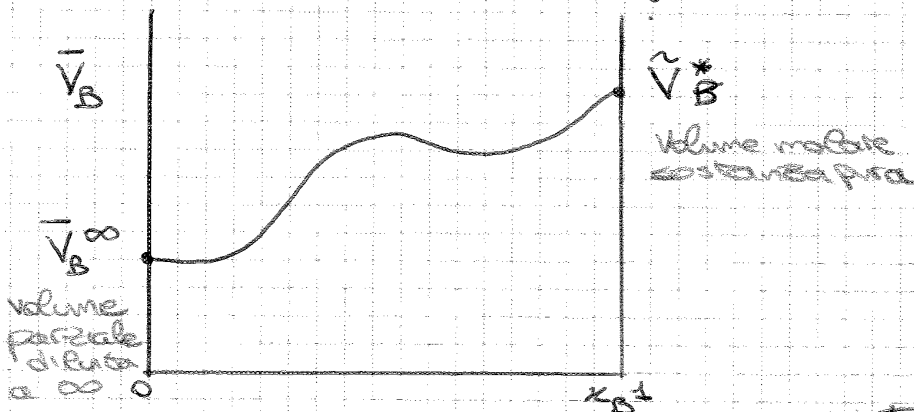
$$Y = n_1 \bar{y}_1(P, T, n_1, n_2, \dots) + n_2 \bar{y}_2(P, T, n_1, n_2, \dots) + \dots \text{ miscelato}$$

$$\text{in cui } \bar{y}_c = \left(\frac{\partial y}{\partial n_c} \right)_{P, T, n_j \neq c}$$

$$\Delta_{\text{mix}} Y = Y - Y^* = \sum_{c=1}^C n_c (\bar{y}_c - \tilde{y}_c^*)$$

$$\bar{y}_c = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = g(P, T, x_1, x_2, \dots, x_c)$$

poniamo che l'andamento sia seguente



Y può essere U, V, H, S, G, C_p ^{capacità termica}...

Relazioni algebriche

$$G = H - TS$$

$$G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = H(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) - T S(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

applichiamo la derivata parziale rispetto a n_c $\left(\frac{\partial}{\partial n_c} \right)_{P, T, n_j \neq c}$

$$\boxed{\bar{G}_c = \bar{H}_c - T \bar{S}_c}$$

e così via: $H = U + PV \Rightarrow \bar{H}_c = \bar{U}_c + P \bar{V}_c$

Relazioni differenziali

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

$$S(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = - \frac{\partial}{\partial T} G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Come prima applico $\left(\frac{\partial}{\partial n_c} \right)_{P, T, n_j \neq c}$

$$- \left(\frac{\partial}{\partial n_c} \right) \frac{\partial}{\partial T} G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c)}{\partial n_c} \right) = - \frac{\partial}{\partial T} \bar{G}_c$$

Consideriamo una soluzione di 2 componenti

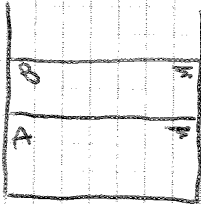
$$H(P, T, n_A, n_B) = n_A \bar{H}_A(P, T, n_A, n_B) + n_B \bar{H}_B(P, T, n_A, n_B)$$

$$H^*(P, T, n_A, n_B) = n_A \hat{H}_A^*(P, T) + n_B \hat{H}_B^*(P, T)$$

calore di miscela

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

Qual'è il significato fisico di $\Delta_{mix} H$?



P, T fissi
a pressione costante

miscelato \rightarrow segregato

$$q_p = H_{fin} - H_{in} = H(P, T, n_A, n_B) - H^*(P, T, n_A, n_B) = \Delta_{mix} H$$

es

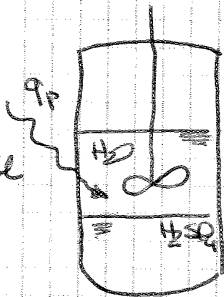
0°C, 1 bar

1 mol di H_2SO_4

$M_{H_2SO_4} = 98,09 \text{ g/mol}$

3 mol di H_2O

$q_p = ?$



$$m_{H_2O} = 54,06 \text{ g}$$

$$m_{H_2SO_4} = 98,09 \text{ g}$$

$$m_{tot} = 1 \text{ mol} \cdot 98,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 3 \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 152,09 \text{ g}$$

$$\%m = \frac{98,09 \text{ g}}{152,09 \text{ g}} \cdot 100 = 65\%$$

$$H_f = -320 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$q_p = H_f - H_z$$

$$H_z = H_{z, H_2O} + H_{z, H_2SO_4} = m_{H_2O} \hat{H}_{H_2O}^* + m_{H_2SO_4} \hat{H}_{H_2SO_4}^* = 0$$

= 0 dal diagramma

$$\Rightarrow q_p = -320 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 152,09 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = -48,6688 \text{ kJ}$$

calcolare la T se non si sottrae calore

CICLI TERMODINAMICI

28/04

3^o applicazioni della Termodinamica

importanti per la stima del fabbisogno delle utilities

Macchina Termodinamica: sistema ter. Og.



serbatoi di energia



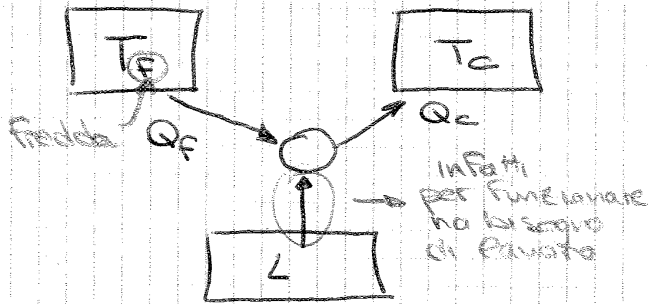
macchina ciclica



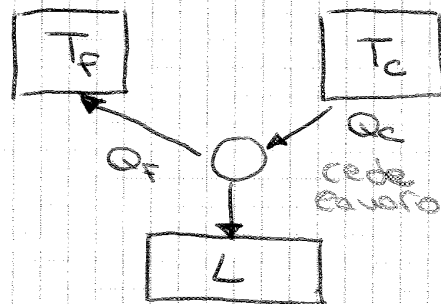
serbatoio di lavoro

Scambia energia con i serbatoi di energia e lavoro con quelli di lavoro

Supponiamo di avere



macchina operatrice



macchina motrice

vogliamo definire un rendimento valido per entrambe le macchine

$$\eta = \frac{\text{Lavoro Utile}}{\text{Energia spesa}}$$

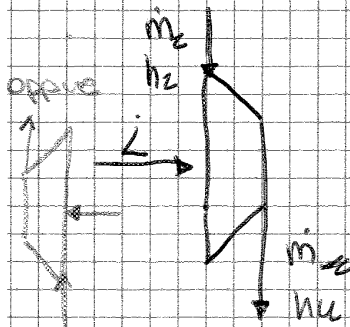
macchina motrice : $\eta = \frac{L}{Q_C}$

macchina operatrice : \Rightarrow parte di solito coefficiente di prestazione

$$CP = COP = \frac{Q_F}{L} \quad \text{Frigorifero}$$

$$CP = COC = \frac{Q_C}{L} \quad \text{pompa di calore}$$

② COMPRESSORE (/ POMPA)



$$\dot{m}_c h_c - \dot{m}_u h_u = -\dot{L} = |\dot{L}|$$

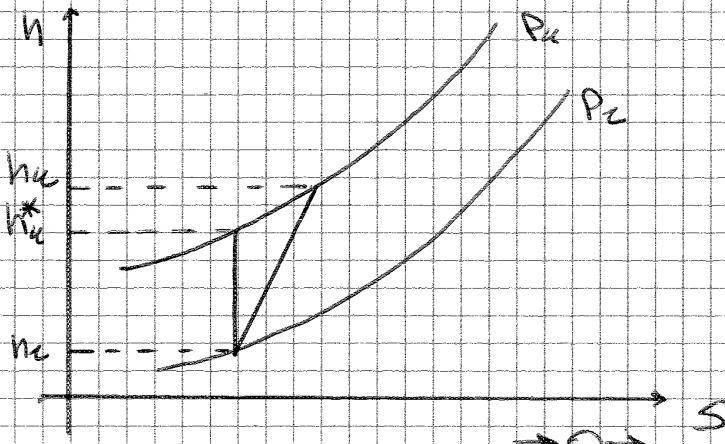
ma guardando come abbiamo orientato \dot{L}

$$\dot{L}_{\text{reale}} = \dot{m}_c (h_c - h_u)$$

$$h_c < h_u \Rightarrow h_c - h_u < 0$$

$$\dot{L}_{\text{ideale}} = \dot{m} (h_c - h_u^*)$$

$$\eta = \frac{\dot{L}_{\text{ideale}}}{\dot{L}_{\text{reale}}} = \frac{h_c - h_u^*}{h_c - h_u}$$



compressione e pompa sono analoghi, ma cambia lo stato del fluido (1° primo per i gas e 2° secondo per i liquidi)

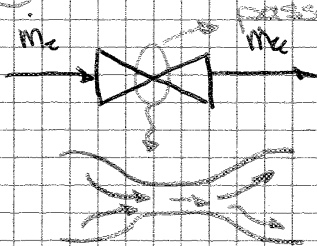
③ SCAMBIAZIONE DI CALORE



$$-\dot{Q} = \dot{m}_c h_c - \dot{m}_u h_u = \dot{m} (h_c - h_u)$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = \dot{m} (h_u - h_c)$$

④ Valvola di laminazione



passaggio di fase da liquido a vapore

organo statico \Rightarrow no lavoro no calore

$$\dot{m}_c h_c - \dot{m}_u h_u = 0$$

$$\Rightarrow h_c = h_u$$

perché è stazionario
ISOENTALPICA