

NUMERO: 2212A

ANNO: 2017

A P P U N T I

STUDENTE: Strazzacappa Maurizio

MATERIA: Termodinamica per Ingegneria dei Materiali -
(Appunti + esercizi) - 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.

03.10.2016

- prof.ssa Ada FERRI, DISAT
tel. 015 - 401407 (sede di Biella)
- Esercitatrice: Giulia AMICI
↓ Lun. 8.30 - 10
- Libri:
 - Termodinamica dei materiali, Ragone
 - Esercizi svolti di " " " , Ragone
 - Termodinamica, MM Abbott - H.C. Van Ness - McGrawHill
 - Physical chemistry, I. Levine (INGLESE)
 - " " " , Atkins (")
 - Thermodynamics for materials science, De Hoff (")
- Esame:
 - 3 esercizi (2h) , 7 punti per es.
 - Questionario (domande chiuse) di teoria, 10 domande (30 min),
+ 0,6 pts se esatti , - 0,2 punti se errate
 - Max. 27/30 allo scritto.
 - Eventuale orale con ≥ 21 .

Termodinamica \Leftrightarrow Energia

Relazioni tra diverse forme che energia può assumere e relazioni tra queste e proprietà del sistema.

1° principio TD : conservazione di E.

Calore e lavoro sono due forme mutualmente convertibili di energia.

Leggi TD sono leggi naturali: empiriche, mai confutate.
Provengono esperienze sensoriali.

Lavoro: confine rigido \rightarrow No lavoro compiuto o subito dal sistema.

confine mobile \rightarrow Lavoro possibile, in relazione a ΔV .

o Ambiente: porzione di spazio che condivide un confine con il sistema.

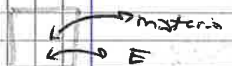
SISTEMA + AMBIENTE = UNIVERSO termodinamico.

o Sistemi

- Sistema APERTO: scambi di materia ed E in entrambe le direzioni

- Sistema CHIUSO: no scambio materia. Es. Tutte le pareti impermeabili. \rightarrow No cost.

- Sistema ISOLATO: no scambi con ambiente. \rightarrow massa ed E costanti.



- Sistema SEMPLICE:

- 1) omogeneo (proprietà identiche in ogni zona)
- 2) isotropo (" " in ogni direzione)
- 3) non elettricamente carico
- 4) no effetti superficiali (trascurabili rispetto a effetti di volume)
- 5) non agiscono campi, elettrico, magnetico, gravitazionale.

Molto spesso avremo a che fare con:

- Sistema COMPOSITO, nei cambiamenti di fase. Ad es. composto da più sistemi semplici, divisi da confine immaginario (permeabile)

LIQUID-VAPOR

Non ha senso parlare di grandezze "molari" estensive, poiché non dipendono dalla massa/materia.

Grandezze molari/specifiche :

$$\frac{V}{N} = \tilde{V} \quad \text{volume molare}$$

$$\frac{U}{N} = \tilde{U} \quad \text{en. interna molare}$$

$$\hat{V} = \frac{V}{m} \quad \text{volume specifico}$$

$$\rho = \frac{1}{\hat{V}}$$

Ma: ad es. Area superficiale \neq né estensiva né intensiva.

Equilibrio termodinamico

Quando tutte le proprietà fisiche del sistema sono costanti nel tempo. [per sistema isolato]

Per sistema aperto :

- 1) proprietà del sistema non variano nel tempo.
- 2) se si rimuove il sistema dal contatto con l'ambiente esterno, le proprietà del sistema non variano.

^{NB} 1) può essere stato stazionario : stessa portata (di una certa grandezza) in entrata ed uscita. Ad es., magari la T non cambia, ma c'è tot. calore in entrata e tot. in uscita : tanto ne entra, tanto ne esce. c'è ricambio, come tubo in cui passa l'acqua, sempre con stessa portata.

- 2) Ma anche se c'è ricambio, non c'è contatto con ambiente : no scambi, non variano proprietà TD : equilibrio.

• Ad es. Blocco di metallo caldo, lo tolgo dal forno : si raffredda, ma cuore più caldo delle superfici. Proprietà dis-omogenee : no equilibrio, non definibile la T del blocco.

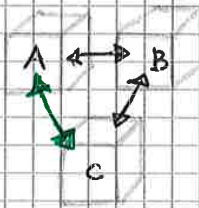
Lavoro e Calore sono trasferimenti di E ,
 non sono proprietà intrinseche del sistema (come, ad es., U) ^{$\rightarrow E$ interna};
 compaiono solo durante trasformazione, solo in presenza
 di gradiente; una volta esaurito, scompaiono.

- TEMPERATURA: è la proprietà che due corpi in equilibrio termico possiedono.

(da Alessandro, 13,11)

04.10.2016

Principio "zero" della TD



« Se A è in equilibrio termico con B
 [non necessariamente a contatto] e
 B lo è con C, A lo è con C. »

$$T_A = T_B \quad T_B = T_C \quad \rightarrow \quad T_A = T_C$$

Principio per il funzionamento dei termometri.



→ Volume è proprietà termometrica:

volume del liquido contenuto nel capillare varia con T .

Es. scala Celsius: grado 0°C \Rightarrow eq. termico acqua-ghiaccio
 grado 100°C \Rightarrow " " acqua-vapore

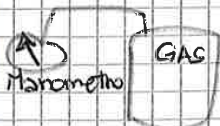
È qualcosa di arbitrario: "scegli tu" le "tacche".

Liquido contenuto: sostanza termometrica.

Altre proprietà termometriche: resistenza elettrica.

- A pressioni basse, sostanze si comportano come gas perfetti: sono tutte simili, non dipendono più dalla loro identità.

Come funziona **TERMOMETRO A GAS PERFETTO** ?



V, N fissati.

\Downarrow
 \checkmark fisso.

$$P = nRT$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{P\checkmark}{R}$$

$$T = \frac{1}{R} \lim_{P \rightarrow 0} P\checkmark$$

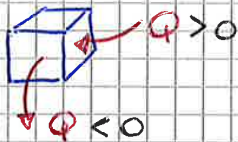
Il lavoro così trovato vale per : - N (nmoli) costante
 - trasf. REVERSIBILE

Il segno dell'integrale dipende solo da dV (poiché $P \geq 0$):

$dV > 0$ → espansione ($V_f > V_i$) → $W > 0$
 → sistema che compie lavoro su ambiente

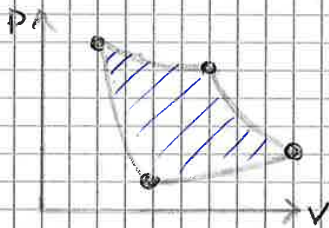
$dV < 0$ → compressione ($V_f < V_i$) → $W < 0$
 → ambiente compie lavoro sul gas.

▷ Convenzione per il CALORE : è inversa rispetto a W.



- Calore che entra : > 0
 calore fornito dall'ambiente : positivo,
 corpo ACQUISTA energia, aumenta U.
- Calore che esce : < 0
 calore CEDUTO dal corpo : negativo.

Motori termici : lavorano mediante cicli.
 $N = \text{cost.}$ / Trasf. reversibili.



$W = \text{area interna al ciclo.}$

$W > 0$: senso orario

$W < 0$: senso antiorario

◦ NB: Calore e Lavoro : diverse forme di E, E in transito.

Ma Calore : forma di E che fa uso di movimento caotico delle molecole.

Lavoro : forma di E che fa uso/necessita di movimento ordinato di particelle.

Ad es, per spingere pistone.

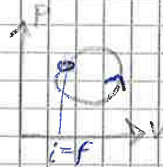


• Per sistema isolato: $\Delta U = \cancel{Q} - \cancel{W} = 0$ $U = \text{cost.}$

▶ Altro enunciatore del 1° principio: ("fisico")
 ↳ proprietà chiamata ENERGIA che è costante in tutto l'Universo. c'è conservazione.

• Ciclo

$$\Delta U = 0 = \sum_{\text{ciclo}} Q - \sum_{\text{ciclo}} W$$



▶ Altro enunciatore del 1° principio: ("meccanico")

In un ciclo termodinamico la somma del calore netto fornito e del calore netto ottenuto è pari zero.

• Riepilogo:

$\Delta U = Q - W$	SISTEMA CHIUSO, transf. rev./irrev.
$dU = \delta Q - \delta W$	→ forma discreta
$dU = \delta Q - \delta W$	→ forma differenziale
$\Delta U = 0 = \sum_{\text{ciclo}} Q - \sum_{\text{ciclo}} W$	→ forma discreta per un ciclo TD.

▷ BILANCI

Bilancio energetico per

• i Sistemi aperti

- Bilancio di proprietà estensiva θ

$$\frac{d\theta}{dt} + \sum_i (\dot{\theta}_i)_{\text{out}} = \sum_j (\dot{\theta}_j)_{\text{in}} + \dot{\theta}_{\text{GEN}}$$

↓ ciò che si accumula nel sistema ↓ ciò che esce dal sistema ↓ ciò che entra portata in ingresso → "generazione" (ciò che si genera nel sistema)

$\frac{\theta}{\text{tempo}} = \dot{\theta}$	$\frac{\dot{\theta}}{\text{Superficie}} = \Phi$
↓ PORTATA	↓ FLUSSO

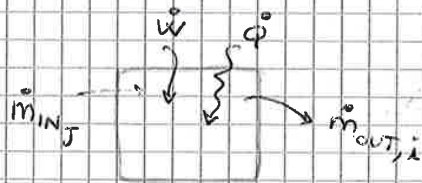
$\dot{\theta}$: PALLINO = rispetto al tempo. È una portata; significa "per unità di tempo".

10.10.2016

- \hat{U} En. interna specifica per unità di massa
- $\frac{c^2}{2}$ En. cinetica " " " (c: velocità della portata)
- gz En. potenziale " " " (z: altezza risp. un sistema di ref. cartesiano)

→ $m \left(\hat{U} + \frac{1}{2}c^2 + gz \right)$

- \dot{w} : potenza meccanica
- \dot{q} : potenza termica



Energia di pressione: E' utile a massa per entrare nel sistema, spingendo altra massa, vincendo la resistenza della pressione.

• Energia in ingresso al sistema.

$$\begin{cases} \dot{m}_{IN,1} \left(\hat{U}_{IN,1} + \frac{c_{IN,1}^2}{2} + gz_{IN,1} \right) \\ \dot{m}_{IN,j} (\dots) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \sum_J \dot{m}_{IN,J} \left(\hat{U}_{IN,J} + \frac{c_{IN,J}^2}{2} + gz_{IN,J} \right)$$

Volumetto in entrata:



$$P \cdot A \cdot l = P_1 V_1$$

determina, in uscita, $P_2 V_2$.

$$\sum_J \dot{m}_{IN,J} (P_J \hat{V}_{IN,J}) \rightarrow \text{E di pressione che "si porta dentro" una massa in entrata.}$$

• Energia in uscita dal sistema.

$$\sum_i \dot{m}_{OUT,i} \left(\hat{U}_{OUT,i} + \frac{c_{OUT,i}^2}{2} + gz_{OUT,i} \right)$$

$$\sum_i \dot{m}_{OUT,i} (P_i \hat{V}_{OUT,i})$$

(E di pressione)_{IN} ed (E di pressione)_{OUT} si ~~NO~~ elidono. $P_1 V_1 = P_2 V_2$

2) Sistema **STAZIONARIO**, aperto

Si annulla "termine di accumulo":

tanta \dot{E} entra, tanta \dot{E} esce.

[es. Impianti a turbina funzionano con moto stazionario:
a parte l'acqua, poi si ha, ad es., caduta d'acqua
sempre uguale.]

$$\Rightarrow \dot{m} = \dot{m}_{IN} = \dot{m}_{OUT}$$

$$\dot{m} \left(\hat{H}_{IN} + \frac{c_{IN}^2}{2} + g z_{IN} \right) + \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left(\hat{H}_{OUT} + \frac{c_{OUT}^2}{2} + g z_{OUT} \right)$$

(meglio: $\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}$)

Capacità termica di una sostanza.

È la quantità di calore (infinitesima) fornita per ottenere un (infinitesimo) aumento di T.

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Vale per una massa m; "svincoliamoci" da questo:

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

Capacità termica specifica (per unità di massa)
o calore specifico.

A pressione o volume costanti:

$$\hat{C}_P = \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right)_P$$

Capacità termica specifica / calore specifico a P costante

$$\hat{C}_V = \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right)_V$$

" " a V costante.

• Applichiamo il 1° principio TD:

$$dU = \delta Q - \delta W^{\rightarrow}$$

(sistema chiuso)

A volume costante.

$$d\hat{U} = \partial \hat{Q}_V = \hat{C}_V \cdot dT$$

$$\Rightarrow \hat{C}_V = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V$$

derivata parziale rispetto a T, con V cost.

• "Calore scambiato a volume costante = variazione di En. interna U".

$$\begin{aligned}
 \hat{U} &= \int \hat{C}_V dT \\
 \hat{U} &= \int \hat{C}_V dT \\
 \hat{U} &= \int \hat{C}_V dT \\
 \hat{U} &= \int \hat{C}_V dT
 \end{aligned}$$

Gas perfetto: integrale indefinito

$\hat{C}_V = \text{costante}$.

$$d\hat{U} = \hat{C}_V dT = \hat{C}_V dT$$

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

k: costante di integrazione arbitraria \rightarrow bisogna assumere un sistema di riferimento arbitrario:

ad es., $T = 0 \text{ K} \rightarrow \hat{U} = 0$

- Nel caso di gas non perfetti \rightarrow forze intermolecolari non sono trascurabili.
Allora U dipende anche dal Volume.
- Ma per gas perfetti (\rightarrow no interazioni molecolari) ha senso che U dipenda solo da T.

Relazione di Mayer

Relazione tra \hat{C}_P e \hat{C}_V per un gas perfetto.

$$\Delta \hat{U} = \hat{Q} - \hat{W} = \hat{C}_V (T_2 - T_1) \quad \text{validità generale}$$

Processo a P cost.:

$$\hat{W} = P(\hat{V}_2 - \hat{V}_1) = P \left(\frac{RT_2}{P} - \frac{RT_1}{P} \right) \cdot \frac{1}{M}$$

$$\hat{W} = \frac{R}{M} (T_2 - T_1) \quad \hat{Q}_P = \Delta \hat{U} + \hat{W}$$

* $\frac{1}{M}$: massa molare molecolare del gas perfetto

$$\hat{Q}_P = \hat{C}_V (T_2 - T_1) + R (T_2 - T_1) \cdot \frac{1}{M}$$

Moltiplichiamo per \tilde{M} :

$$\tilde{Q}_P = \tilde{C}_V (T_2 - T_1) + R (T_2 - T_1)$$

$$\tilde{Q}_P = (\tilde{C}_V + R) (T_2 - T_1)$$

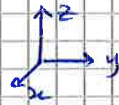
\rightarrow questo deriva dal 1° principio (per processo a P cost.).

Ma conosco anche $\tilde{Q}_P = \tilde{C}_P (T_2 - T_1) \rightarrow$ dalla def. di \tilde{C}_P per GAS PERFETTO.

$$\boxed{\tilde{C}_P = \tilde{C}_V + R} \quad \text{per gas perfetto}$$

- Gas monoatomico

Solo moto traslazionale



3 gradi di libertà

$$\hat{U} = 3 \cdot \frac{1}{2} RT = \tilde{C}_V \cdot T$$

$$\tilde{C}_V = \frac{3}{2} R$$

$$\tilde{C}_P = \tilde{C}_V + R = \frac{5}{2} R$$

- Gas biatomico

- 3 gradi libertà (traslazionale)
- 2 " " (rotazionale)
- trascuriamo il moto vibrazionale (per $T < 1000 K$)

$$\hat{U} = (3+2) \frac{1}{2} RT = \frac{5}{2} RT$$

$$\tilde{C}_V = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{C}_P = \frac{7}{2} R$$

- Gas poliatomico non lineare

- Aggiungo il contributo vibrazionale: 6 gradi di libertà

$$\hat{U} = 6 \cdot \left(\frac{1}{2} RT\right) = 3RT$$

$$\tilde{C}_V = 3R$$

$$\tilde{C}_P = 4R$$

• Applicando \tilde{C}_P, \tilde{C}_V alle trasformazioni...

- Trasn. ISOCORA

$$\Delta \tilde{U} = \tilde{Q}_V - \tilde{W}$$

$$\tilde{Q}_V = \tilde{C}_V \Delta T \quad \text{per gas perfetto}$$

$$\Delta \tilde{U} = \int \tilde{C}_V dT \quad \text{per ogni sostanza.}$$

- Trasn. ISOBARA

$$\tilde{Q}_P = \tilde{C}_P \Delta T \quad \tilde{Q}_P = N \tilde{c}_P \Delta T$$

$$\Delta \tilde{U} = \text{sempre } \tilde{C}_V \Delta T$$

$$U(T) = N \tilde{c}_V T$$

$$\text{oppure } U(T) = N(\tilde{c}_P - R) T$$

Così ho trovato relazione tra $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V$

Sostituisco:

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

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

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

$$\frac{\frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}}{\frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}} = \frac{N \cdot p}{m \cdot a^2} = \left(\frac{Pa}{Pa}\right), \text{ è una pressione}$$

↳ legato ad α , coeff. espansione termica

Quindi:

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

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

↳ P interna

Se confino stessa quantità di gas in volumi più grande e più piccolo, U cambia, poiché le interazioni (ad es. Urte) tra le molecole saranno di meno o di più. [Per sostanze non perfette]. Per questo V modifica P interna, per questo $\tilde{U} = \tilde{U}(T, \tilde{V})$.

• Caso particolare: GAS PERFETTO

$\tilde{U} = \tilde{U}(T)$, dipende solo da T per gas perfetto.

$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T$: indice delle intensità delle interazioni molecolari.

Ma per gas perfetti, queste \neq .

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

$$= P \cdot \frac{P}{P} = R$$

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

Tiro fuori R e P costanti.

$$\left(\frac{\partial RT}{P}\right)_P = \frac{R}{P} \frac{\partial T}{\partial T}$$

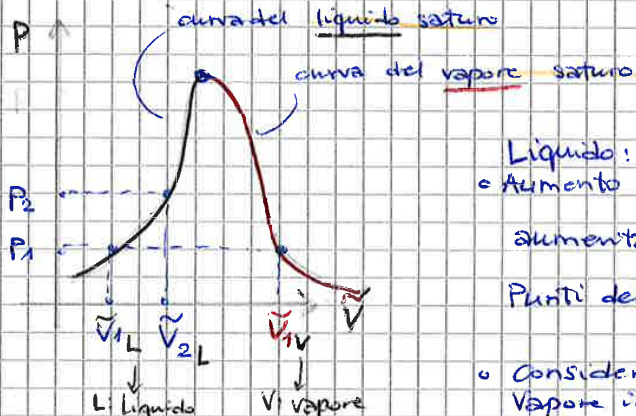
17.10.2016

Adiabatica rev. : espressioni alternative

$P \tilde{V}^\gamma = \text{cost.}$ $\frac{PT}{\tilde{V}} = \text{cost.}$ $RT \tilde{V}^{\gamma-1} = \text{cost.}$
 $P \left(\frac{RT}{P}\right)^\gamma = \text{cost.}$ $P^{1-\frac{1}{\gamma}} T^\gamma R = \text{cost.}$ $\Rightarrow \frac{TV^{\gamma-1}}{P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T} = \text{cost.}$

VAPORE

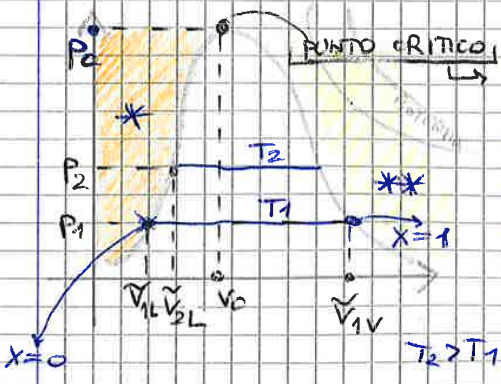
Maggari su un libro



Liquido:
 • Aumento P sistema: T_{eb} più alta, aumenta \tilde{V} del liquido.
 Parti della curva: T_{eb} in aumento.
 • Considero vapore.
 Vapore in equilibrio col liquido
 Aumenta P, diminuisce \tilde{V} .

— curva liquido **SATURO** → contenuto energetico, non
 — curva vapore " " composizione di sostanze

(stiamo trattando sostanza pura: $H_2O!$).



sta ad indicare che non riesco ad aumentare ulteriormente il contenuto energetico della sostanza liquida senza che si trasformi in vapore. E viceversa, sottraendo E.

Punto critico: P_c e T_{max} per cui si ha **FASE LIQUIDA**.
 Oltre a questo punto, non \exists fase liquida: non riesco a comprimere ulteriormente il liquido (aumento di P) senza che cambi fase.

• memo: TRANS. FASE è isobaro, isoterma e sola T

Come trovo le proprietà del vapore umido? dato che è mes e mes, sistema bifasico

• Vapore umido (con "X" noto):
$$\hat{V} = x \cdot \hat{V}_V + (1-x) \cdot \hat{V}_L$$
 da tabella poiché $\hat{V}_L \ll \hat{V}_V$
 (multi $\rho_L \gg \rho_V$)

• $\hat{V}_{\text{vapore umido}} = x \cdot \hat{V}_V$

• $\hat{U} = x \cdot \hat{U}_V + (1-x) \hat{U}_L$
 • $\hat{H} = x \cdot \hat{H}_V + (1-x) \hat{H}_L$

REGOLA DELLA LEVA

Tabella del vapore saturo:

Ho sistema monovariante: i dati li trovo su una linea, $y = f(x)$.

Definita la P, ho def. la T_{eb} e viceversa.

$y = f(x) \Rightarrow P = f(T)$

Ad una certa P, c'è solo una T per cui liquido è in ebollizione ed una sola T per cui è vapore saturo:

Transizione di fase avviene a T cost. e P cost.



Tabella del vapore

SURRISCALDATO

Ho dati relativi ad un'AREA.

es $P = 20 \text{ bar} \rightarrow$

	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}	\hat{S}
$T = 250^\circ\text{C}$
$T = 300^\circ\text{C}$
$T = 600^\circ\text{C}$

PUNTO TRIPLO è legato ad

ENTALPIA di vaporizzazione:

Energia da somministrare (sotto forma di calore) per ottenere vapore saturo completamente vaporizzato, a partire da liquido.

$\Delta \hat{H}_{\text{vap}}$ int. KJ/Kg

$P = \text{cost.}$

[calore da somministrare ad 1 Kg di vapore saturo liquido per ottenere vapore saturo].

da 1^a legge TD:

$\Delta \hat{U} = \hat{Q} - \hat{W}$



18.10.2016

Primo principio ritenuto non sufficiente a descrivere fenomeni legati a trasferimenti energetici.

↳ legge di conservazione E.

Sempre da osservazione naturale arriva il...

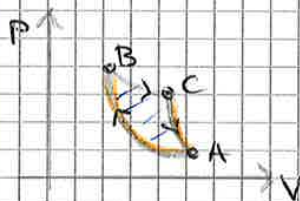
2° PRINCIPIO TERMODINAMICA

Spontaneità delle reazioni, direzione di un processo.

Alcuni processi possono essere invertiti, ma a via lavoro esterno.
↳ (anche chimici)

Fornisce:

- 1 informazioni sulla spontaneità dei processi TD, criteri per stabilirne direzione.
- 2 " sul (raggiungimento dell') equilibrio TD
(come reazione chimica: alcune possono raggiungere equil. chimico, fase stazionaria)
- 3 pone limitazioni alle trasformazioni di E.
Così non fa il 1° principio: pone sullo stesso livello tre forme di E ($\Delta U = Q - W$).

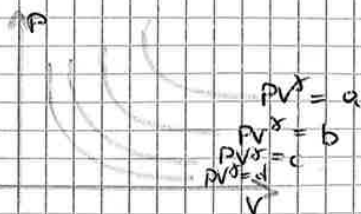


AB: adiabatica reversibile

BC: isoterma

CA: adiabatica rev.

Del punto di vista matematico, questa transf. non può esistere! ~~Due ADIABATICHE REV. non possono mai incontrarsi.~~

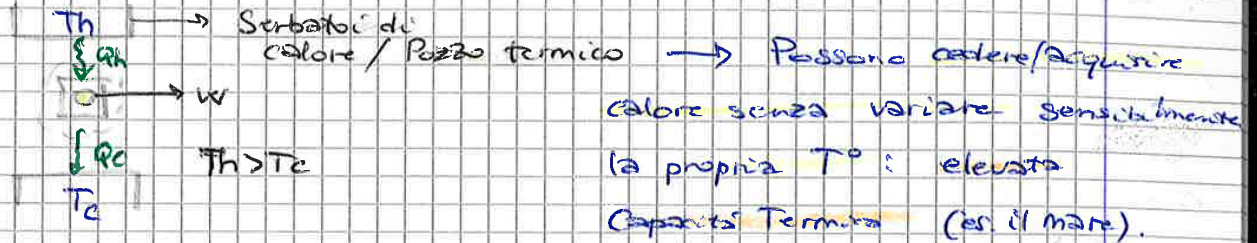


Fisicamente, questo ciclo significa che:

- compio lavoro (area ciclo)

h: heat, hot
c: cold

- Motore termico diretto: sistema che opera lungo un ciclo TD e attraverso i suoi confini avvengono soltanto scambi di Q e W (sist. chiuso).



$$\Delta U = 0 = \sum Q - \sum W = Q_h + Q_c - W$$

$Q_h > 0$	esempio 100 J,
$Q_c < 0$	-70 J,
$W > 0$	30 J

Q_c (Q_{ceduto} , Q_{cold}) mai $= 0$: il calore rigettato al pozzo freddo deve esserci, altrimenti si incrocerebbero le adiabatiche rev. (non possono mai incrociarsi \forall fluido).

- Si introduce l'EFFICIENZA del motore η ("eta"):

$$\eta = \frac{W}{Q_h} < 1, \text{ essendo } W < Q_h$$

($W = Q_h - |Q_c|$)

Q_h : energia che devo "pagare" per ottenere W (ad esempio, in carburante per ottenere W del motore).

⇒ 2° principio - Enunciato di Kelvin-Planck

« È impossibile, in un ciclo termodinamico, produrre lavoro prelevando calore da una sola fonte. »

Limitazioni: Q e W non sono proprio equivalenti. Almeno, non per tutte le transf.

W è forma più NOBILE di E : Q fa uso di moto caotico per trasferirsi; W invece di moto ordinato (es. particelle tutte nella stessa direzione per spingere pistone).

Per il Motore Inverso si definiscono 2 efficienze in base all'obiettivo:

- frigorifero/condizionatore: rendere freddo, mantenere freddo un ambiente; obiettivo: Q_c
- pompa di calore: rendere caldo del "calore freddo", riscaldare un ambiente (prelevare aria dall'esterno a 5°C e buttarla all'interno a 20°C);
Sottrarre calore ad ambiente freddo, Cedere quanto più Q possibile al pozzo caldo.
obiettivo: Q_h

COP (Coefficient of performance)

$$\text{COP}_{\text{frig}} = - \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{|W|} > 0$$

$\begin{matrix} \nearrow > 0 \\ \searrow < 0 \end{matrix}$

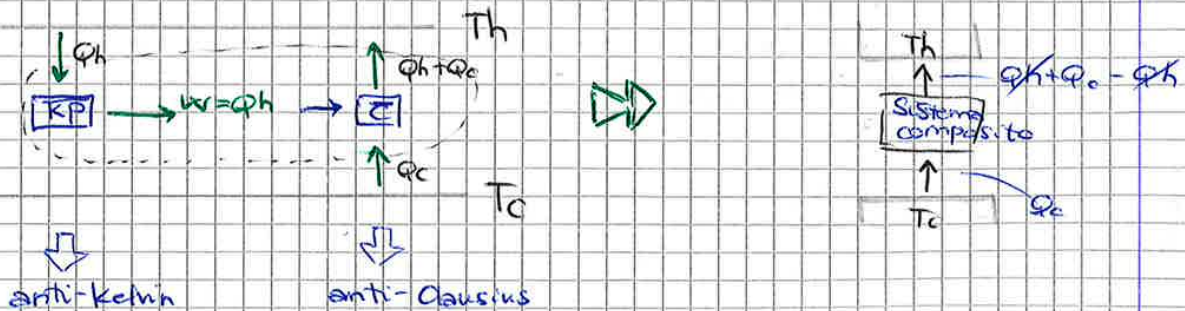
$$\text{COP}_{\text{P.C. (pompa di calore)}} = \frac{Q_h}{W} > 0$$

$\begin{matrix} \nearrow < 0 \\ \searrow < 0 \end{matrix}$

Equivalenza degli enunciati

- I due enunciati del 2° pr. TD (K-P e C.) sono **EQUIVALENTI**.

Dimostrazione: proviamo che la negazione dei due enunciati è equivalente.



Il W prodotto dalla macchina KP lo uso per far funzionare C.
Questo lavoro è interno alla macchina composta: non c'è dunque W esterno.

Il lavoro W non compare nella def. di S : solo Q_{rev} può variare S . [Invece, 1° pr. TD: $dU = dQ - \delta W$, W contribuisce a variaz.].
 S varia solo in virtù di uno scambio termico.

Proprietà dell' ENTROPIA

1 E' grandezza estensiva (per def, \dot{Q} [grandezza est.] fratto T [grandezza int.]

\Rightarrow è possibile scrivere una portata di S , un BILANCIO di ENTROPIA.

S non si conserva nel sistema: può generarsi nel sistema.

Per questo 2° pr. TD dà direzione del processo:

- reversibile : S costante
- irrev. : S si genera, aumenta.

2 Non è conservativa

3 È funzione di stato. Indipendente dal processo.

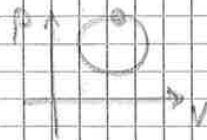
• S è FUNZIONE di STATO

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = S_2 - S_1,$$

mi interessa solo entropia in stato iniziale e finale, al fine di calcolarne la variazione.

Per un ciclo:

$$\Delta S_{ciclo} = \int_{ciclo} \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$



Per dimostrare ciò, ricorriamo al ciclo di Carnot.

η : "eta"

Pr, avendo η maggiore, determina un surplus di lavoro che produce un ingresso netto di calore, $|W'| = |Q_h| - |Q_c|$ quale è trasformato direttamente in lavoro W' .

↓ $|Q_h| - |Q_c|$
 Il che viola Kelvin.

Quindi, W' dev'essere nullo: $|W'| = 0$.

Dunque le 2 macchine, operanti tra ^{gli stessi pozzi termici} le stesse sorgenti, devono avere lo stesso rendimento.

$\eta_A = \eta_B$; $|W| = |Q_h| - |Q_c| - |W'| \rightarrow 0$

Pertanto: $\eta = \frac{|W|}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$

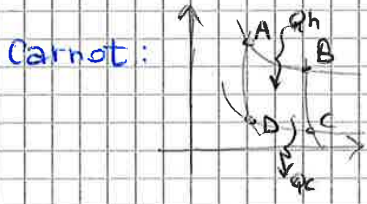
Sapendo η_{CARNOT} , confermiamo che:

$1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} \quad \Bigg/ \quad \frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c}$

20.10.2016, h. 13-14:30 (al posto di Chimica aula 10)

• S (Entropia) è funzione di stato

dim. se $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0 = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \rightarrow S$ è f. di stato



• $\Delta S_{BC} = 0 = \Delta S_{DA}$ [adiabatica, isentropica, S costante]

• $\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{|Q_h|}{T_h}$
 cost. sono isoterme

• $\Delta S_{CD} = -\frac{|Q_c|}{T_c}$ (al meno perché calore in uscita)

→ $\Delta S_{\text{ciclo Carnot}} = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c} = 0$

PER TUTTI I CICLI REVERSIBILI

Ma: $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

$1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \rightarrow \frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c}$

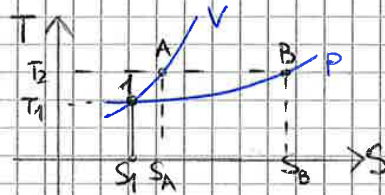
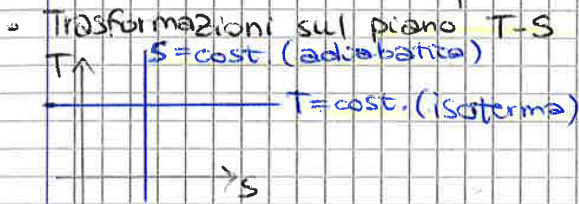
Integrando: $\Delta \tilde{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\tilde{C}_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R dV}{V} = \tilde{C}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V}$

$d\tilde{H} = d\tilde{U} + dP\tilde{V} + d\tilde{V}P =$
 $= Td\tilde{S} - P d\tilde{V} + P d\tilde{V} + \tilde{V} dP$
 $= \tilde{C}_P dT$ (per def, $d\tilde{H} = \tilde{C}_P dT$)

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

$\Delta \tilde{S} = \tilde{C}_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$



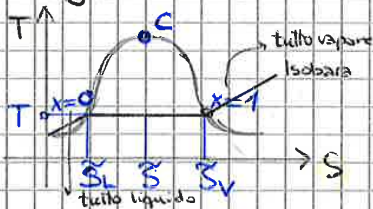
Isobara è meno pendente di isocora:
 a parità di salto termico ($T_2 - T_1$), l'aumento di S
è maggiore per isobara.

Dimostriamo:

- $V = \text{cost.}$ $\tilde{S}_A - \tilde{S}_1 = \int_1^A \frac{d\tilde{Q}_V}{T} = \int_1^A \frac{\tilde{C}_V dT}{T} = \tilde{C}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $\rightarrow T_A = T_2$
- $P = \text{cost.}$ $\tilde{S}_B - \tilde{S}_1 = \int_1^B \frac{d\tilde{Q}_P}{T} = \int_1^B \frac{\tilde{C}_P dT}{T} = \tilde{C}_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $\rightarrow T_B = T_A = T_2$

$\tilde{C}_P > \tilde{C}_V \Rightarrow S_B - S_1 > S_A - S_1 \Rightarrow S_P > S_V$

Diagramma di MOLLIER per H_2O e vapore



$\tilde{S} = X \tilde{S}_V + (1-X) \tilde{S}_L$

Parte interna
 a campana:
 Sono 2 fasi
 presenti.

X: titolo, frazione in massa
 del vapore
 \tilde{S}_L : S del liquido
 saturo
 \tilde{S}_V : S del vapore
 saturo

Bilancio di entropia per un sistema aperto.



Ogni massa in transito porta con sé il proprio contenuto entropico.

$$\frac{dS}{dt} + \sum_i (\dot{m}_{out,i} \cdot \hat{S}_{out,i}) = \sum_j (\dot{m}_{in,j} \cdot \hat{S}_{in,j}) + \frac{d\dot{Q}}{T} + d\dot{S}_{gen}$$

Accumulo di S S in uscita in virtù della massa (portata di S) S in entrata con la massa S in funzione del Q in entrata Generazione di S.

• Per sistema isolato:

portate in entrata/uscita = 0, inoltre $\frac{d\dot{Q}}{T} = 0$ ($\dot{Q} = 0$).

→ $\frac{dS}{dt} = d\dot{S}_{gen}$, $dS = \frac{d\dot{S}_{gen} \cdot dt}{dt}$

$\Delta S = S_{gen}$

→ $\begin{cases} S_{gen} > 0 : & \text{processo irrev.} \\ S_{gen} = 0 : & \text{rev.} \end{cases}$

• Per sistema chiuso:

scambia energia.

$\dot{Q} \neq 0$, portate = 0.

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

• Sist. chiuso, processo reversibile: $S_{gen} = 0$

$\frac{dS}{dt} = \frac{d\dot{Q}_{rev}}{T}$, $dS = \frac{d\dot{Q}_{rev}}{T}$

• L'entropia dell'UNIVERSO (astronomico) è sempre in AUMENTO.

Questo perché l'universo è il più grande sist. isolato

considerabile, le cui trasformazioni sono quasi tutte irrev.

c'è dunque $S_{gen} > 0$: $\Delta S_U > 0$.

Quindi $dS_{tot} = dS + dS' \geq 0$, poiché syst. globale isolato.
 $dS' = -\frac{dQ}{T}$

$\Rightarrow dS + dS' \geq 0 \quad dS \geq -dS' \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$

25.10.2016 **TERMODINAMICA STATISTICA**

Equazione di Boltzmann

$S = k \ln \Omega$

k : costante Boltzmann
 $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

es. Molecola H-Cl

a 0K:



Ω : configurazioni che il sistema può assumere riorganizzando gli atomi e le molecole che lo compongono, negli stati a loro accessibili.
 (vd. più in dettaglio dopo)

Ho una disposizione molto probabile (testa-coda, "ordinata"), poiché molto polare: si mettono in reticolo cristallino perfetto.

Ω legato strettamente a probabilità: quindi, qui $P=1$

$\rightarrow S = k \ln 1 = 0$, no entropia, no disordine.

es CO, C=O (monossido di carbonio), a 0K (zero Kelvin).



è uguale, non dipende da polarità. Ho quindi più possibilità, non c'è dipolo.

$P = 2^n \rightarrow$ n° di molecole. Più generale, r^n
 Le configurazioni possibili per ogni molecola (qui, testa-coda e coda-testa)

La termodinamica statistica è via di mezzo tra la meccanica classica (MACRO) e quantistica (MICRO). Utile perché serve ad elaborare i tantissimi dati a disposizione.

- **MICROSTATO** del sistema: definire per tutti gli atomi/particelle del sistema il loro stato TD (il loro livello energetico).
 Ma farlo per 10^{22} atomi è impossibile! Quindi, in quel caso non va bene né quantistica, né classica (la quale non va a vedere i singoli atomi, ma il blocco, il macro). Allora interviene la **STATISTICA**: va a vedere quante molecole hanno quel certo contenuto energetico, e non quali (quantistica).

- Biosphera la stampa
- Pappa coltolo per le dita
- Ar. Dna 1/2 da

- Ultima pag e analogia
- Non mendo "A ogni 200 anni, ..."
- Essere in "pura"?
- Scrupolo
- Web di mass collection

In quanti modi diversi posso ottenere quel macrostato?

$$\Omega = \frac{N_0!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_i! \cdot n_r!}$$

→ Quanti microstati
posso avere per
lo stesso
macrostato

es I) $\Omega_I = \frac{4!}{4! \cdot 0!} = 1$. Infatti, la probabilità era $1/16$.

II) $\Omega_{II} = \frac{4!}{3! \cdot 1!} = 4$

III) $\Omega_{III} = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{2 \cdot 2} = 6$

• Probabilità:
di avere (sistema nel)
macrostato X

$$P_I = \frac{\Omega_I}{r N_0}$$

→ no microstati corrisp.
al macrostato I.
→ no tot. microstati

Generica:

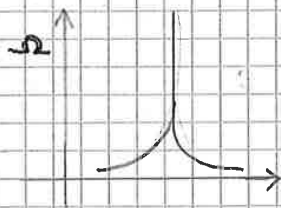
$$P = \frac{N_0!}{\prod_{i=1}^r n_i!} \cdot \frac{1}{r N_0}$$

es. Infatti, $P_I = \frac{1}{16}$.

↳ "produttoria"

Se ho n_0 particelle molto elevato, Ω assume picco

(come lancio moneta: se la lancio 10^{23} volte, ottengo 50% di possibilità di ottenere testa o croce).



→ c'è un macrostato molto più probabile.

(con N_0 molto grande,
 r grande)

Il macrostato più probabile è lo stato di equilibrio termodinamico.

Per un sistema isolato, l'entropia è massima

all'equilibrio termodinamico, per un sistema isolato.

Quando non avviene più alcun processo, entropia max.

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Connessione tra aspetto atomico-microscopico e macroscopico.

Per un processo coesimo in un sistema isolato, la ridistribuzione delle particelle nei vari livelli energetici deve rispettare i vincoli:

1 il n° di particelle non cambia ($N_0 = \text{cost}$, $dN_0 = 0 = \sum_{i=1}^r dn_i$)

2 En. interna $U = \text{cost} = \sum_{i=1}^r \epsilon_i n_i$

$dU = 0 = \sum \epsilon_i dn_i + \sum n_i d\epsilon_i$ → 0 poiché livelli en. sono fissati

Metodo dei moltiplicatori lagrangiani:

Valutare il massimo di una funzione (S) vincolata ($U, N_0 = \text{cost.}$).

1 Moltiplicare le equazioni dei vincoli per costanti arbitrarie (i moltiplicatori lagrangiani) α e β .

$$\alpha \cdot dN_0 = \alpha \sum_{i=1}^r dn_i = 0$$

$$\beta \cdot dU = 0 = \beta \sum \epsilon_i dn_i$$

2 Si sommano le equazioni dei vincoli all'equazione che si vuole massimizzare e si pone la somma = 0.

$$dS + \alpha dN_0 + \beta dU = 0$$

$$-k \sum \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) dn_i + \alpha \sum dn_i + \beta \sum \epsilon_i dn_i = 0$$

$$\sum \left[-k \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] dn_i = 0$$

$$\Rightarrow -k \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (i=1, \dots, r)$$

→ devo porre a zero tutto ciò che moltiplica dn_i affinché l'eq. sia soddisfatta.

$$\left(\frac{n_i}{N_0}\right) = e^{\alpha/k} \cdot e^{\beta \epsilon_i/k} = \exp\left(\frac{\alpha}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta \epsilon_i}{k}\right)$$

Relazione esponenziale tra frazione di particelle allo stato energetico i-esimo $\left(\frac{n_i}{N_0}\right)$ e l'energia del livello (ϵ_i).

○ manca sapere α e β .

• Lo stato più probabile è quello col maggior n° di microstati corrispondenti ad un macrostato.

• Boltzmann ipotizza, per sistema isolato:

Equilibrio sistema isolato

$$\begin{cases} S_{MAX} \rightarrow dS = 0 & \text{(equilibrio TD)} \\ U_{COST} \rightarrow \text{E.int. costante.} \\ N_{0 \text{ COST}} \rightarrow \text{n° di particelle non varia} \end{cases}$$

MEMO
punto di max: derivata = 0

→ $F = \sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ funzione di partizione.

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{1}{F} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$\frac{n_i}{N_0}$: frazione di particelle allo stato i ($i \in [1, r]$)

• TD-statistica crea "ponte" tra grandezze micro e macro.
Nella legge qui sopra: tutte grandezze micro.

Relazione tra grandezze MICRO e MACRO

• Avevamo trovato $S = -k \sum_{i=1}^r n_i \ln\left(\frac{n_i}{N_0}\right)$, quindi:

$$S = -k \sum n_i \ln\left[\frac{1}{F} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)\right] =$$

$$= -k \sum n_i \left[-\frac{E_i}{kT} - \ln F\right] = \frac{k}{kT} \sum E_i n_i + k \ln F \sum_{i=1}^r n_i =$$

$$S = \frac{1}{T} \cdot U + k \ln F \cdot N_0$$

U: grandezza macro di stato, come H e S .

Introduciamo una nuova grandezza macroscopica di stato, funzione di stato, grandezza estensiva (somma di grandezze est. di stato):

Energia libera di Helmholtz

$$A \equiv U - TS$$

\tilde{A} molare, \hat{A} specifica

eq. fond. TD (s. chiuso) $du = Tds - PdV$

$$dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

(condizioni): T e V cost.
→ "A" vale per transf. isotermodora

N.B. Po' errato: sostituire con Ω

Viene tolto il setto: i gas si mescolano.

$$\Delta S = S_{FIN} - S_{IN} = k \ln P_{FIN} - k \ln P_{IN} = k \ln \left(\frac{P_{FIN}}{P_{IN}} \right)$$

↳ Non pressione!

$$P_{IN} \rightarrow P = \frac{(N_A + N_B)!}{(N_A)! (N_B)!} \cdot \frac{1}{2^{(N_A + N_B)}} =$$

Tutte le particelle confinate in un volume, nessuna nell'altro

↳ Probabilità di avere tutte le particelle confinate in un solo volume.

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(N_A + N_B)} = \frac{1}{2^{N_0}} \quad \text{Bassissima!}$$

→ lo stato iniziale (gas segregati) non è lo stato più probabile.

$$P_{FIN} = 1$$

$$\frac{(N_A + N_B)!}{(N_A)! (N_B)!} \cdot \frac{1}{2^{N_0}} = \frac{2^{N_A} \cdot 2^{N_B}}{2^{N_A + N_B}}$$

Probabilità che le molecole siano completamente mescolate.

?

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = k \ln \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{2} \right)^{N_0}} \right] = k \left[\ln(1) - \ln \left(2^{-N_0} \right) \right] =$$

$$\bullet \Delta S = k N_0 \ln 2 \quad (> 0)$$

Variazione (AUMENTO) di S nella miscelazione di due gas, usando legge Boltzmann.

Usando legge fond. TD classica:

$$dU = TdS - PdV$$

$$cvdT = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{cvdT}{T} + \frac{P}{T}dV = \frac{P}{T}dV$$

↳ poiché T = cost; solo miscelazione.

$$dS = \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = nR \ln 2$$

$$\bullet \text{ Anche qui: } \Delta S = nR \ln 2$$

Abbiamo ottenuto lo stesso ΔS con due approcci diversi.

$$\text{Eguagliando: } k N_0 = nR, \quad k = \frac{nR}{N_0} = \frac{nR}{k N_{Av}} = \frac{R}{N_{Av}}$$

Energia Libera di Gibbs

? All'equilibrio TD, quale sarà la conformazione (cioè X) di equilibrio della catena?

L'energia libera di Gibbs dev'essere MINIMA.

$$G = H - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P} = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,P} = 0$$

Dobbiamo avere anche H in funzione di X, dunque.

Mettiamoci nella situazione più semplice:

per questo polimero $\cancel{\Delta}$ interazioni specifiche tra gli atomi della stessa catena o di catene adiacenti.

(No legami secondari inter-intramolecolari).

Ad es. \leftarrow - vale per polietilene
 - non vale per poliammide



$\Rightarrow H = 0$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,P} = 0$$

n, a: costanti

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,P} = -k \left[\frac{na+x}{2a} \cdot \left(\frac{2na}{na+x}\right) \cdot \frac{1}{2na} + \frac{1}{2a} \ln\left(\frac{na+x}{2na}\right) + \frac{na-x}{2a} \cdot \frac{2na}{na-x} \left(-\frac{1}{2na}\right) - \frac{1}{2a} \ln\left(\frac{na-x}{2na}\right) \right] =$$

$$= -\frac{k}{2a} \ln\left(\frac{na+x}{na-x}\right) = 0 \quad x = 0$$

Anche:

$$\ln\left(\frac{1+y}{1-y}\right) \cong 2y$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,P} \cong \frac{-k}{2a} \cdot \frac{2x}{na} = \frac{-k}{na^2} \cdot x$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P} \cong \frac{kT}{na^2} \cdot x = 0 \rightarrow x = 0$$

La condizione di equilibrio di catena polimerica di questo tipo è: tutta raggomitolata.

cioè \downarrow "X" interazioni



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

• $\Delta S = k \ln \left(\frac{(N+n)!}{N!n!} \right)$ - Distribuzione delle vacanze.

Usando approssimazione di Stirling:

$$\Delta S = k [(N+n) \ln(N+n) - N - n - N \ln N + N - n \ln n + n] =$$

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

• $G = H - TS$, G minima \rightarrow sistema in equilibrio $(T, P \text{ cost.})$
 ΔG : variazione dovuta alla formazione di "n" vacanze nella struttura cristallina $(T = \text{cost.})$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - \cancel{SAT} \xrightarrow{0, T \text{ cost.}} = n \Delta e_v - kT [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

ΔG minimo $\Rightarrow \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = 0$, in funzione del n° vacanze.

• $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta e_v - kT \left[1 \cdot \ln(N+n) + \frac{(N+n) \cdot 1}{(N+n)} - 0 - 1 \cdot \ln n - n \cdot \frac{1}{n} \right] =$
 $= \Delta e_v - kT \left[\ln(N+n) - \ln n + 1 - 1 \right] = \Delta e_v - kT \ln \left(\frac{N+n}{n} \right) =$
 $= \Delta e_v + kT \ln \left(\frac{n}{N+n} \right)$ $\frac{n}{N+n} \approx \frac{n}{N}$ perché $n \ll N$.
 $= \Delta e_v + kT \ln \left(\frac{n}{N} \right)$

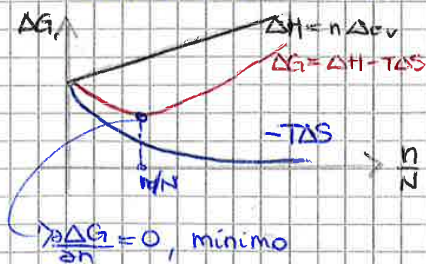
In condizioni di equilibrio (G minimo), $\Delta e_v + kT \ln \left(\frac{n}{N} \right) = 0$

$$kT \ln \left(\frac{n}{N} \right) = -\Delta e_v \quad \ln \left(\frac{n}{N} \right) = -\frac{\Delta e_v}{kT}$$

$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta e_v}{kT} \right)$ \rightarrow frazione di vacanze rispetto alla T.

\rightarrow N° di vacanze di equilibrio (in struttura cristallina) è legato alla temperatura T.

• In condizioni reali (non ideali come da noi trattato), ci sarebbe anche un termine entropico: $\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta e_v}{kT} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_v}{k} \right)$
 $(\Delta S_v: S \text{ di formazione di una vacanza})$.



ΔS aumenta, ma al meno davanti: "diminuisce"

cioè: ΔG dato da termine entalpico e termine entropico che si sommano.

• ΔG trova un minimo (\rightarrow equilibrio) per un certo $\frac{n_0}{N}$.

⇒ Qualsiasi processo, in sistema ISOLATO, deve portare a diminuzione di U (energia interna).

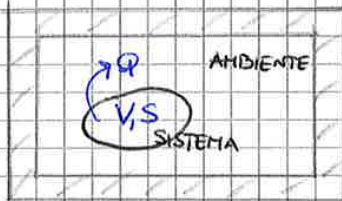
Per essere precisi, però, NON è corretto che b) sia un sistema isolato.

dQ non è necessariamente zero: $dU = dQ - dW$; $dQ = dU \leq 0$; potrebbe esserci una Sgen che bilancia scambio dQ con l'esterno.

08.11.2016

Infatti, ad es.:

b)



V, S costanti nel sistema (chiuso).

Nell'ambiente non avvengono processi: è fuori dal sistema.

$$\Delta S_{\text{sist} + \text{amb}} = (\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}) \geq 0$$

per ipotesi ≥ 0

$\Delta S_{\text{amb}} \geq 0$: c'è scambio termico, $dQ \neq 0$.

• Dunque: b) Sistema CHIUSO con V, S costanti non significa sistema ISOLATO.

• Per sist. CHIUSO, $dS_{V,U} \geq 0$ e $dU_{V,S} \leq 0$ sono criteri per determinare spontaneità dei processi, secondo vincoli (funzioni di stato vincolate).

A partire da disuguaglianza Clausius:

• $P = \text{cost.}$ $dS - \frac{dH}{T} \geq 0$ ($Q_p = H$)

• $P, H = \text{cost.}$ $dS_{P,H} \geq 0$ → Processo avviene spontaneamente se c'è aumento di S nel sistema.

• $P, S = \text{cost.}$ $dH_{P,S} \leq 0$ → Processo spontaneo se sistema cede $Q_p = H$.

• Teorema del lavoro di non-espansione massimo.

$$W_{\text{non-esp. max}} = -(\Delta G)_{T,P}$$

dim. Dis. Clausius, $T = \text{cost}$: $T\Delta S \geq Q$

1° principio TD: $Q = \Delta U + W$

$P = \text{costante}$: $W = W_{\text{non-espansione}} + P\Delta V$ W di espansione

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \rightarrow Q = \Delta H - P\Delta V - W_{\text{non-esp.}} + P\Delta V$$

$$\rightarrow T\Delta S \geq \Delta H + W_{\text{non-esp.}}$$

• $W_{\text{non-esp.}} \leq T\Delta S - \Delta H$ $(\Delta G)_{T,P} = \Delta H - T\Delta S$
 • $W_{\text{non-esp.}} \leq -(\Delta G)_{T,P}$ // $-(\Delta G)_{T,P} \geq W_{\text{non-esp.}}$

NB $W_{\text{non-esp.}}$: lavoro di forze che non determinano espansione, ad es. lavoro elettrico.

Infatti, questo teorema è molto usato in elettrochimica, per celle.

• $W_{\text{non-esp. max}} = T\Delta S - \Delta H = -\Delta H + T\Delta S$

▷ Spontaneità

Vincoli del sistema	Per una trasf. spontanea	All'equilibrio
$U, V, N = \text{cost.}$	$(\Delta S)_{U,V,N} \geq 0$	max S
$S, V, N = \text{cost.}$	$(\Delta U)_{S,V,N} \leq 0$	min. U
$S, P, N = \text{cost.}$	$(\Delta H)_{S,P,N} \leq 0$	min. H
$T, V, N = \text{cost.}$	$(\Delta A)_{T,V,N} \leq 0$	min. A
$P, T, N = \text{cost.}$	$(\Delta G)_{P,T,N} \leq 0$	min. G
$P, H, N = \text{cost.}$	$(\Delta S)_{P,H,N} \geq 0$	max. S

Teoremi del lavoro massimo

• $W \leq (-\Delta A)_T$

• $W \leq (-\Delta U)_S$

• $W_{\text{non-esp.}} \leq (-\Delta G)_{T,P}$

• $W_{\text{non-esp.}} \leq (-\Delta H)_{S,P}$

$T, P, \text{Scost.}$
 $T\Delta S \geq \Delta U + W$
 $W \leq -\Delta U$

$P, \text{Scost.}$
 $T\Delta S \geq \Delta H + W_{\text{ne}}$
 $W_{\text{ne}} \leq -\Delta H$

- Scopo Eq. Maxwell: esprimere derivate "assurde" (come $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$) come derivate/relazioni più "utili", misurabili.

- 4^a Eq. Maxwell: legata a coefficiente di espansione termica volumetrica $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ [u.m. = $\frac{1}{K}$]

PARAGONE:

- Coefficiente di compressibilità termica: $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ [u.m. = $\frac{1}{Pa}$]

- Coefficiente di compressibilità isentropica: $K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$ [u.m. = $\frac{1}{Pa}$]

Variabili CANONICHE

Utilità eq. Maxwell

$$dU = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

Notiamo che:

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

$$\begin{aligned} U &= U(S, V) \\ H &= H(S, P) \\ A &= A(T, V) \\ G &= G(T, P) \end{aligned}$$

variabili canoniche

- Allora per (dS) : $S = S(U, V)$
 Però U non conveniente: non facilmente misurabile.
 Allora: U dipende strettamente da T ,

$$S = S(T, V)$$

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

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

$\rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$

3^a eq. Maxwell

Così ho trasformato dS in qualcosa di misurabile!

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ è misurabile, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ non facilmente.

dS per sostanza qualsiasi.
 Per gas perfetto:
 $dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{dQ}{T}$

$$\begin{aligned} V(T, P) \Rightarrow dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT - K_T V dP \\ \frac{dV}{V} &= \alpha dT - K_T dP \end{aligned}$$

$$C_p - C_v = T \cdot \alpha \cdot \alpha V$$

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 V T}{K_T}$$

Relazione $C_p \neq C_v$ per una sostanza qualsiasi.

Eq. Maxwell utili a:

esprimere derivate parziali "astratte" in funzione di derivate/variazioni concrete.

21.11.2016

$dG = VdP - SdT$ sistema chiuso.

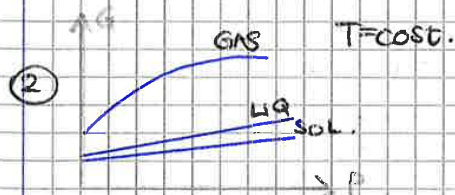
① $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

② $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$



La pendenza del grafico ① è uguale a meno l'entropia.

$$S_{gas} > S_{liq.} > S_{solido}$$



$$\tilde{V}_{gas} > \tilde{V}_{liq.} > \tilde{V}_{sol.}$$

La pendenza del grafico ② è uguale al volume.

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\int_i^f dG = \int_i^f VdP, T=cost$$

$$G_{fin} = G_{in} + \int_{P_i}^{P_f} \frac{NRT}{P} dP$$

$G(P_{fin}) = G(P_{in}) + V\Delta P$

per solidi e liquidi (incomprimibili)

$G(P_{fin}) = G(P_{in}) + NRT \ln\left(\frac{P_{fin}}{P_{in}}\right)$

per GAS

↓
dipendono ben poco da P

Per sistema multicomponente:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j, x_i}$$

Ricaviamo **Equazione di Gibbs - Duhem**

$$\hookrightarrow T, P, \mu$$

Sfondo matematico

$f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ è omogenea di grado n se:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad n \in \mathbb{N}, \lambda > 0$$

Grandezze estensive sono funzioni omogenee di grado 1 rispetto alle loro variabili estensive.

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

es. $V = V(T, P, N) \quad \lambda N$
 $\lambda^1 V = V(T, P, \lambda N)$

V è funz. omog. di grado 1 rispetto ad N .
 \uparrow
 variabile estensiva

es. $P = P(T, P, N) \quad \lambda N$
 $\lambda^0 P = P = P(T, P, \lambda N)$

P è f. omog. di grado 0 risp. N

La derivata prima di una funzione omogenea di grado n è una funzione omogenea di grado $n-1$.

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r)}{\partial \lambda x_1} \cdot \lambda = \lambda^{n-1} \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_r)}{\partial x_1}$$

$$\left[f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_r) \right]$$

TEOREMA di EULERO

Per funzione omogenea di grado n vale l'identità:

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

- DERIVATE DI PUGA - FUNZIONE
- EQUAZIONE STADENON 21-11

Abbiamo $(c+2)$ equazioni
 $(c+2)$ variabili: $\begin{matrix} \nearrow S, V, N_1, \dots, N_c \\ \searrow T, P, \mu_1, \dots, \mu_c \end{matrix}$

Divido per una di queste variabili:

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

Tanto T non varia poiché è grandezza intensiva.

Così anche P . / E anche μ_i :

$\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$

derivando una grandezza estensiva rispetto ad un'altra grandezza est., si abbassa di grado (da 1 a 0) e ottengo una grandezza intensiva, μ .

• $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = P \left(\frac{S}{N_c}, \frac{V}{N_c}, \frac{N_1}{N_c}, \dots, 1 \right)$

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

Sistema super-specificato: ho più equazioni che variabili.

Sempre $(c+2)$ equazioni, ma $(c+1)$ variabili.

La $(c+2)$ -esima equazione è dipendente dalle altre, tramite l'Equazione di Gibbs-Duhem.

es Sistema monocomponente, $c=1$.

$(c+1) = 2$ variabili
 $(c+2) = 3$ equazioni

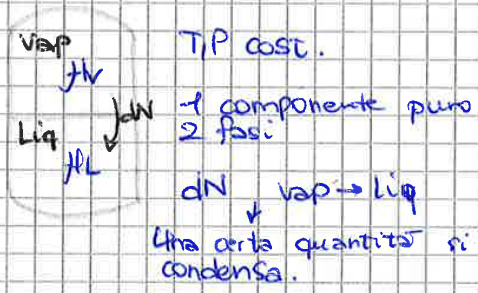
$T \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = T \left(\tilde{S}, \tilde{V}, 1 \right)$

$P \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = P \left(\tilde{S}, \tilde{V}, 1 \right)$

$\mu \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = \mu \left(\tilde{S}, \tilde{V}, 1 \right)$

$\frac{\partial U}{\partial V}$
 T, P, μ

► All'equilibrio, il potenziale chimico di una sostanza è lo stesso indipendentemente da quante fasi siano presenti.



$- \mu_v dN$
 $+ \mu_l dN$

$dG = -SdT + VdP + \mu_l dN$

• $da = (\mu_l - \mu_v) dN < 0$

affinché REAZIONE SPONTANEA

Avverrà dunque passaggio di dN vap \rightarrow liq. sse $\mu_l < \mu_v$.

• Le reazioni sono dirette verso una riduzione di G , dunque una riduzione di μ (siccome $\mu = G$).

• Equilibrio se $\mu_v = \mu_l$

Le equazioni di Clausius-Clapeyron descrivono matematicamente il diagramma delle fasi.

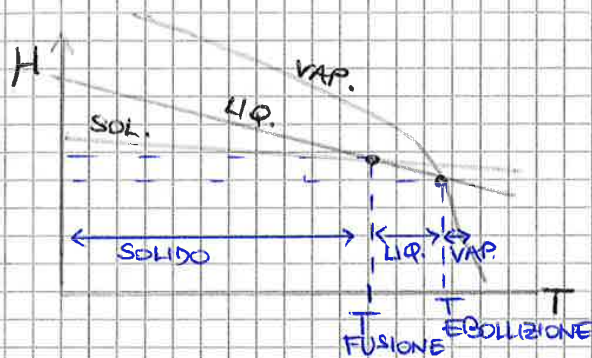
$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$$

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

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



La fase STABILE è quella con potenziale chimico μ MINIMO.



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = -\tilde{S}$$

μ varia con Temperatura.

Questo grafico permette di capire perché avvengono le TRANSIZIONI DI FASE.

- Siccome $S_{vap} > S_{liq}$, la pendenza (il coeff. angolare) di μ_{vap} è più negativa di μ_{liq} . Stesso discorso per μ_{sol} .

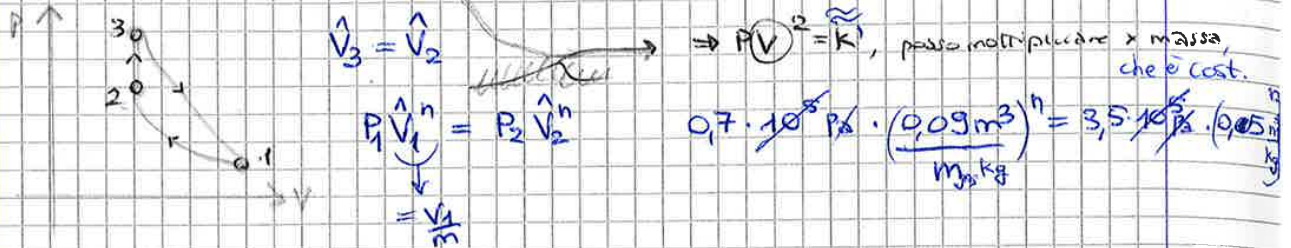
- Tra $T=0$ e $T_{fusione}$, il μ minimo è l'ha SOLIDO: allora la sostanza si trova in fase solida.
- Tra $T_{fusione}$ e T_{eboll} , μ minimo è del LIQUIDO
- Tra T_{eboll} e $T_{critica}$, μ minimo è del VAPORE
- ? • Oltre $T_{critica}$, fase GAS.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

ES. 4 Gas, $P_1 = 0,7 \text{ bar}$, $V_1 = 0,09 \text{ m}^3$. COMPRESSO
 $P_2 = 3,5 \text{ bar}$ con legge $P(V)^n = k$.
 Riscaldato (espansione) a $V_{\text{cost.}}$ fino a $P_3 = 4 \text{ bar}$, $V_3 = 0,05 \text{ m}^3$.
 Con $PV^2 = k'$ torna a condizioni iniziali.

th m_{gas} , n (esponente), w_{gas} , schema processo.



$$\Rightarrow PV^2 = k', \text{ posso moltiplicare } \times \text{ massa, che } \hat{=} \text{ cost.}$$

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \Rightarrow 0,7 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (0,09 \text{ m}^3)^n = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (0,09 \text{ m}^3)^n$$

$$\frac{0,09^n}{m^n} \cdot 0,7 = 3,5 \cdot 0,09^n \quad m^n = \frac{0,7}{3,5} \left(\frac{0,09}{0,09}\right)^n$$

Trasf. 3) $P_3 V_3^2 = P_1 V_1^2 \Rightarrow 4 \text{ bar} \cdot 0,05^2 \frac{\text{m}^6}{\text{kg}^2} = 0,7 \text{ bar} \cdot \frac{0,09^2 \text{ m}^6}{m^2 \text{ kg}^2}$

$$m^2 = \frac{0,7 \cdot 0,09^2}{0,05^2 \cdot 4} = \frac{0,7}{4} \cdot \left(\frac{9}{50}\right)^2$$

$$m = \sqrt{\frac{0,7}{4} \cdot \frac{9}{50}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{9}{50} \sqrt{97} = 0,0753 \text{ kg}$$

Tornando all'eq. prec: $0,0753^n = \frac{0,7}{3,5} \left(\frac{9}{50}\right)^n \Rightarrow \left(\frac{9}{50}\right)^n = \frac{0,0753 \cdot 3,5}{0,7}$

$$\left(\frac{50}{9} \cdot m\right)^n = \left(\frac{3,5}{0,7}\right)^{-1} \Rightarrow \left(\frac{50}{9} \cdot 0,0753\right)^n = \frac{0,7}{3,5} \Rightarrow n = 1,85$$

NB Potevamo intuire che $n < 2$, poiché pendenza tratto 1-2 è inferiore di tutto 1-3.

$w_{\text{tot}} = w_{12} + w_{23} + w_{31}$

$$w_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\tilde{K}}{V^{1,85}} dV = \tilde{K} \left[\frac{1}{-1,85+1} V^{(-1,85+1)} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\tilde{K} = P_1 V_1^{1,85} = 0,7 \cdot 10^5 \cdot (0,09)^{1,85} = 814 \text{ Pa(m}^3)^{1,85}$$

$$w_{12} = 814 \cdot \frac{1}{-0,85} \cdot (0,03765^{-0,85} - 0,09^{-0,85}) = -8120 \text{ J}$$

$$w_{31} = \int_{V_3}^{V_1} p dV = \int_{V_3}^{V_1} \frac{\tilde{K}'}{V^2} dV = \tilde{K}' \left[\frac{1}{-2+1} V^{-1} \right]_{V_3}^{V_1} = -567 \left(\frac{1}{0,09} - \frac{1}{0,0377} \right) = 2740 \text{ J}$$

$$PV^2 = K' = 567 \text{ Pa m}^6$$

$$w_{\text{TOT}} = (-8120 + 2740) \text{ J} = -5380 \text{ J}$$

b) $\tilde{c}_p = \hat{c}_p \cdot MW$, $\tilde{c}_v = \hat{c}_v \cdot MW$

$\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] = \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \cdot \left[\frac{kg}{mol} \right]$

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

$\tilde{c}_p = \hat{c}_p \cdot MW = \hat{c}_v \cdot MW + R$

$(\hat{c}_p - \hat{c}_v) MW = R$

$MW = \frac{R}{\hat{c}_p - \hat{c}_v} = \frac{8,314}{14,2 - 10,1} = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$MW = 2,03 \text{ g} \quad (\text{è } \hat{c}_v \text{ di } H_2)$

Gas perfetto:

Es. 3
(0.2)

i: $P_1 = 1 \text{ bar}, V_1 = 0,085 \text{ m}^3$

f: $P_2 = 3,9 \text{ bar}, V_2 = 0,034 \text{ m}^3$

$\hat{c}_v = 0,724$, $\hat{c}_p = 1,020 \text{ kJ/kgK}$.

$\Delta T = +146 \text{ K}$

th a) Massa gas

b) ΔU

a) $Q = cm\Delta T$

$PV = NRT$

$\frac{PV}{T} = NR = \text{cost.}$

$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$

$T_1 = \frac{P_1 V_1}{NR}$, $T_2 = \frac{P_2 V_2}{NR}$

$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{NR} = \frac{3,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,034 \text{ m}^3 - 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,085 \text{ m}^3}{N \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}}$

$N = \frac{\dots}{\Delta T} = 3,92 \text{ mol}$

• $\tilde{c}_p = \tilde{c}_v + R \rightarrow \hat{c}_p MW = \hat{c}_v MW + R$

$MW = \frac{R}{\hat{c}_p - \hat{c}_v} = 28,09 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$

• $m_{gas} = N \cdot MW = 3,92 \text{ mol} \cdot 28,09 \frac{g}{mol} = 110 \text{ g}$

b) $\Delta U = m \hat{c}_v \Delta T = 110 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1,020 \frac{kJ}{kgK} \cdot 146 \text{ K} = 16,3 \text{ kJ}$

$m \hat{c}_v = N \tilde{c}_v$

$(N \tilde{c}_v MW = m \hat{c}_v)$

b) $dU = TdS - PdV$ $m\hat{c}_p dT = TdS$ $\Delta S = m\hat{c}_p \int \frac{dT}{T}$

Cu: $\Delta S_{Cu} = m_{Cu} \hat{c}_{pCu} \ln\left(\frac{T}{T_{Cu}}\right) = -531,77 \text{ J/K}$

H₂O: $\Delta S_{H_2O} = m_{H_2O} \hat{c}_{pH_2O} \ln\left(\frac{T}{T_{H_2O}}\right) = 596,34 \text{ J/K}$

• $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 64,57 \text{ J/K}$

ES.3 Due gas ideali bistomici A, B in contenitori ^(isolato e) rigido, separati.

A: $V_A = 2 \text{ m}^3$, $P_A = 3 \text{ atm}$, $T_A = 380 \text{ K}$

B: $V_B = 4 \text{ m}^3$, $P_B = 1 \text{ atm}$, $T_B = 300 \text{ K}$

Si apre il setto: calcola ΔS .

$\Delta U = 0 = \Delta U_A + \Delta U_B$ $\Delta U_A = -\Delta U_B$

$n_A \hat{c}_V (T - T_A) = -n_B \hat{c}_V (T - T_B)$

$\frac{P_A V_A}{RT_A} (T - T_A) = -\frac{P_B V_B}{RT_B} (T - T_B)$ / $n_A T - n_A T_A = -n_B T + n_B T_B$

$T(n_A + n_B) = \frac{n_B T_B + n_A T_A}{n_A + n_B} = \frac{P_B V_B / T_B + P_A V_A / T_A}{\frac{P_A V_A}{RT_A} + \frac{P_B V_B}{RT_B}}$

$T = \frac{1 \text{ atm} \cdot 4 \text{ m}^3 + 3 \text{ atm} \cdot 2 \text{ m}^3}{\frac{3 \text{ atm} \cdot 2 \text{ m}^3}{380 \text{ K}} + \frac{1 \text{ atm} \cdot 4 \text{ m}^3}{300 \text{ K}}} = \frac{10}{0,029} = 343,4 \text{ K}$

$\Delta S_A + \Delta S_B = \Delta S$ $\Delta S = \left(n_A \ln\left(\frac{T}{T_A}\right) + n_B \ln\left(\frac{T}{T_B}\right) \right) \cdot \hat{c}_V$

$n_A = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{3 \cdot 1,015 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} = 192,8 \text{ mol}$

$n_B = \frac{P_B V_B}{RT_B} = 1353,3 \text{ mol}$

$\Delta S = \frac{5R}{2} \left(n_A \ln\left(\frac{343,4 \text{ K}}{380 \text{ K}}\right) + n_B \ln\left(\frac{343,4}{300}\right) \right) = 3394,7 \text{ J/K}$

• $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ $dU = TdS - PdV$

$n\hat{c}_V dT = TdS - PdV$

$dS = n\hat{c}_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \cdot \frac{1}{T}$

$\Delta S = n\hat{c}_V \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_{eq}}{V_i}\right)$

$V_{eq} = V_{tot} = V_A + V_B = 6 \text{ m}^3$

$\Delta S_A = n_A \left[\hat{c}_V \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_A}\right) + R \ln\left(\frac{V_{tot}}{V_A}\right) \right] = 1348 \text{ J/K}$

$\Delta S_B = 1000 \text{ J/K}$

$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2348 \text{ J/K}$

Es. 3 Calcola n° microstati corrispondenti a queste combinazioni:

- a) 3 particelle, 4 livelli E: $n^N = 4^3 = 64$
- b) 15 " , 4 " : ~~15~~ $4^{15} = 1,074 \cdot 10^9$
- c) 100 " , 100 " : $100^{100} = (10^2)^{100} = 10^{200}$

Relazioni fra grandezze

Es. 4 Blocco di gomma compresso con P crescente da 1 atm a 1000 atm.
 (n. 9) $m_{\text{blocco}} = 100g$ Coeff. dilatazione volumetrica: $100 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
 $\rho = 1,0 g/cm^3$

a) $V = \frac{m}{\rho} = \frac{100g}{1,0 g/cm^3} = 100 cm^3 \equiv \frac{10^2}{10^6} m^3 = 10^{-4} m^3$

b) Blocco compresso a $T = 298K$; ΔS ?

Maxwell $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$, derivata: $\partial G = -SdT + Vdp$

$\alpha_V = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_P$ $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -V\alpha_V$ $\partial S = -V\alpha_V \partial P$

$\Delta S = - \int_1^{1000} V\alpha_V dP = -V\alpha_V \Delta P = -10^{-4} \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot (1000 \cdot 1,0 \cdot 10^{-5}) = -1,01 J/K$

c) Quanto calore deve variare affinché $T = \text{cost}$?

$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ $\Delta Q = T \Delta S$ $\Delta Q = -301 J$

Calore sottratto alla gomma.

14-11-2016 **Equilibrio**

Es. 1 Grafite \leftrightarrow Diamante a 298K; ΔG ?

a) $\Delta \tilde{G}_{\text{grafite} \rightarrow \text{diamante}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(298) - T \Delta S^{\circ}(298) = 1,987 \frac{kJ}{mol} - 298K \cdot 2,38 \frac{J}{mol \cdot K} = 1987 \frac{J}{mol} - 709,24 \frac{J}{mol} = 1277,8 \frac{J}{mol}$

$\Delta \tilde{G}_{\text{grafite}}^{\circ} = 0 - 298K \cdot 5,74 \frac{J}{mol \cdot K} = -1710,5 \frac{J}{mol}$

$\Delta \tilde{G}^{\circ} = \Delta G_{\text{diam}} - \Delta G_{\text{graf}} = 1277,8 + 1710,5 = 2988,3 \frac{J}{mol}$

b) Diamante termodinamicam. stabile rispetto grafite?

c) No: $\Delta G_{\text{diamante}} > 0$, diamante tende spontaneamente a diventare GRAFITE. Anche se la reazione è lentissima rispetto alla vita umana.

$\Delta G_{\text{diamante}}$ quando è compresso da 1 a 1000 atm, $T = \text{cost}$.

$\Delta_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}$
 calore latente molar e calore × 1 moltiplicazione fase.
 [J/mol]

ES.3

$\Delta H_{\text{vap}} = 90.630 = 56700 \text{ J/mol}$

REGOLA di TROUTON
 $\Delta H_{\text{vap}} = 90,16$

$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{eb}}} \right)$ $T = 298 \text{ K}$

$P = e^{-12,0602} = 5,785 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$

ES.4

Pressione dell'acqua se fosse nel vuoto.

$d\tilde{G} = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$
 poiché isoterma.

$d\tilde{G} = \tilde{V}dp = \frac{RT}{P} dp$ $\tilde{V}(P_A - P_V) = RT \ln \left(\frac{P}{P_V} \right)$

\tilde{V}_{liq} \tilde{V}_{vapo}

$\ln \left(\frac{P}{P_V} \right) = \frac{\tilde{V}}{RT} (P_A - P_V) = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298} \cdot (101325 - 3167,2) = 7,13 \cdot 10^{-4}$

$\frac{P}{P_V} = e^{7,13 \cdot 10^{-4}} = 1,000713$

$P = 1,0 \dots \cdot P_V = 3169,46 \text{ Pa}$

ES.5

Zinco

a) $\ln 1 = \frac{15246}{T} - 1,255 \ln T + 21,79 = 0 (= \ln 1)$
 $\frac{15246}{T} - 1,255 \ln T = 21,79$

→ Eq. non risolvibile. Vado a tentativi:

T	f(T)
800 K	27,45
1200	21,60
1185	21,75

→ $T \approx 1185 \text{ K}$

b) T del punto triplo.

$\frac{15255}{T} - 0,755 \ln T + 19,25 = -\frac{15246}{T} - 1,255 \ln T + 21,79$

$\frac{509}{T} - 0,5 \ln T + 2,54 = 0$
 $T \approx 695 \text{ K}$

T (K)	f(T)
450	0,616
695	0,00042 ≈ 0

c) $d(\ln P) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$

Eq. Clausius-Clapeyron

$d(\ln P) = \left(\frac{15246}{T^2} - \frac{1,255}{T} \right) dT$

$d(\ln P) = (15246 - 1,255T) \frac{dT}{T^2}$

$d(\ln P) = -(15246 - 1,255T) d\left(\frac{1}{T}\right)$

21.11.2016 Relazioni tra grandezze

ES 6 1 Kg di vapore a 20 bar (titolo 0,9) scaldato rev. a $p=cost.$ fino a 300°C. / calcola Q fornito, ΔH_{vapore} e diagramma TS.

$x = 0,9 \rightarrow 90\%$ vapore, 10% liquido \rightarrow vedo TABELLE VAP. SATURO

$$P = 20 \text{ bar} \equiv 20 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 2 \text{ MPa}$$

$$\Rightarrow T_1 = 212,42^\circ\text{C}, \quad \hat{H}_V = 2799,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}, \quad \hat{H}_L = 308,79 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad [\text{da TABELLE}]$$

$$\hat{H}_i = 0,9 \cdot \hat{H}_V + 0,1 \cdot \hat{H}_L = 2610,43 \text{ kJ/kg}$$

$$\hat{S}_i = 0,9 \cdot \hat{S}_V + 0,1 \cdot \hat{S}_L = 0,9 \cdot 6,3409 + 0,1 \cdot 2,4474 = 5,9516 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Alla fine: VAP. SURRISCALDATO, vd. quelle tabelle.

$$P_f = 2 \text{ MPa}, \quad T_f = 300^\circ\text{C}$$

$$\hat{H}_{Vf} = 3023,5 \text{ kJ/kg}, \quad \hat{S}_{Vf} = 6,7664 \text{ kJ/kgK}$$

$$Q = \Delta \hat{H} = \hat{H}_f - \hat{H}_i = 3023,5 - 2610,43 = 413,07 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = 0,8148 \text{ kJ/kgK}$$

ES 8 Acqua congelata 0°C , $C_{p, \text{ghiaccio}} = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, $C_{p, \text{acqua}} = 1,0 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
Cal. latente di fusione = 6030 J/mol, $\rightarrow \hat{S}_{fus}$

del. $\Delta S_{\text{fusione}}$ a 0°C , ΔG , Q_{fusione} per $T = -5^\circ\text{C}$

a) $\Delta \tilde{G} = 0$ poiché sistema in EQUILIBRIO.

$$\Delta \tilde{H} - T \Delta \tilde{S} = 0 \quad \Delta \tilde{S}_{\text{fus}} = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{fusione}}}{T} = \frac{6030 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = 22,09 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

b) Ghiaccio (-5°C) \rightarrow ghiaccio (0°C) \rightarrow acqua (0°C) \rightarrow acqua (-5°C)

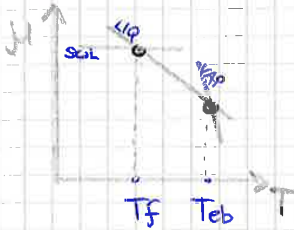
$$\begin{aligned} \Delta \tilde{H}_{\text{fus}}^{268\text{K}} &= C_{p, \text{ghiaccio}} \cdot \Delta T + \Delta \tilde{H}_{\text{fus}}^{273\text{K}} + C_{p, \text{acqua}} \cdot \Delta T = \\ &= M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{ghiaccio}} \cdot \Delta T + \Delta \tilde{H}_{\text{fus}}^{273} + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{acqua}} \cdot \Delta T = \\ &= 18 \cdot 0,5 \cdot 4,184 (273 - 268) + 6030 + 18 \cdot 1 \cdot 4,184 (268 - 273) = \\ &= \Delta \tilde{H}_{\text{fus}}^{268} = 5842 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S}_f^{268} &= \int_{268}^{273} \frac{C_{p, \text{acqua}}}{T} dT + \Delta \tilde{S}_f^{273} + \int_{273}^{268} \frac{C_{p, \text{acqua}}}{T} dT = \\ &= M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{ghiaccio}} \cdot \ln\left(\frac{273}{268}\right) + \Delta \tilde{S}_f^{273} + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{acqua}} \cdot \ln\left(\frac{268}{273}\right) = \\ &= 21,39 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta \tilde{G}_f^{268} = \Delta \tilde{H}_f^{268} - T_0 \Delta \tilde{S}_f^{268} = 5842 - 268 \cdot 21,39 = 109,5 \text{ J/mol}$$

22.11.2016

Equazione di Clapeyron



$\tilde{G} = \mu$ per 1 COMPONENTE PURO

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = -\tilde{S} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = \tilde{V}$$

• Nei punti di fusione / ebollizione
 $\mu^\alpha(T,P) = \mu^\beta(T,P)$

Condizione di equilibrio tra fase α e fase β

(es. solido-liquido oppure liquido-vapore)
 \downarrow T. fusione \downarrow T. eboll.

\downarrow
 $T,P \Rightarrow \underline{P = P(T)}$

"strada" più semplice per ricavare l'eq. suddetta; con μ è complicato.

\Rightarrow Ricavo la pendenza punto per punto della curva: conoscere la pendenza \downarrow punto è come conoscere la curva.

$\frac{dP}{dT}$: variazione coesima di P e T, comunque rimanendo sulla curva di equilibrio delle fasi.

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

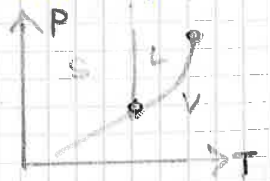
$d\tilde{G} = d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$

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

$\frac{dP}{dT} \Rightarrow (\tilde{V}^\beta - \tilde{V}^\alpha) dP = (\tilde{S}^\beta - \tilde{S}^\alpha) dT$

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

È una relazione perfetta (non approssimata, come eq. Clausius-Clapeyron che vedremo) e dà la pendenza di queste curve, nel diagramma di fase.



Applichiamola:

• Eq. Clapeyron transizione solido-liquido (FUSIONE)

$\Delta \tilde{S}_{\text{fusione}} = \int \frac{d\tilde{Q}_{\text{fus}}}{T} = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{fus}}}{T} > 0$ poiché calore \tilde{S} fornito, \tilde{e} entrante: > 0

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{fus}}}{T \cdot \Delta \tilde{V}_{\text{fus}}} > 0$

$\Delta \tilde{V}_{\text{fus}} = [\tilde{V}_{\text{Liq}} - \tilde{V}_{\text{Sol}}]$ normalmente > 0 ($V_{\text{solido}} < V_{\text{liquido}}$), con grande eccezione: ACQUA

• $\Delta \tilde{H}_{\text{fus}} = \tilde{H}_{\text{Liq}} - \tilde{H}_{\text{Sol}} > 0$

• $\Delta \tilde{V}_{\text{fus}} = \tilde{V}_{\text{Liq}} - \tilde{V}_{\text{Sol}} > 0$

• $\text{H}_2\text{O}: V_{\text{Sol}} > V_{\text{Liq}}$

eccezione H_2O , $V_{\text{Sol}} > V_{\text{Liq}}$

(1 mole di solido + vapore \rightarrow acqua \rightarrow spazio di 1 mole solida + liquida)

Classificazione di Ehrenfest delle transizioni di fase

Sulla base del comportamento del μ : pot. chimico.

$$\begin{aligned} \tilde{V} \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial P} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \right)_{T,N} &= \tilde{V}^\beta - \tilde{V}^\alpha = \Delta \tilde{V} \text{ trans. fase} && \neq 0 \\ -\tilde{S} \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_{P,N} - \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_{P,N} &= -\tilde{S}^\beta + \tilde{S}^\alpha = -\Delta \tilde{S} \text{ trans. fase} && \neq 0 \\ &= \frac{-\Delta H}{T} \text{ trans. fase} \end{aligned}$$



↑
Transizioni di fase di 1° ordine
LIQ-VAP

↓
Punto angoloso dovuto alle discontinuità nel $\tilde{V}-T$ e $\tilde{S}-T$ liquido-vapore, in corrispondenza della trans. di fase.

↓
Transizioni di fase di 2° ordine
LIQ-VAP



Non ci sono punti di discontinuità (salti).

↓
La pendenza di μ NON varia alla trans. di fase.

28-11-2016

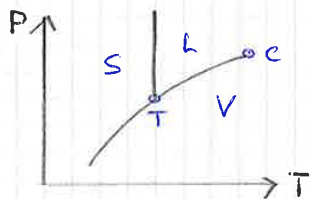


Diagramma di fase monocomponente, con solido in 1 sola struttura cristallina.

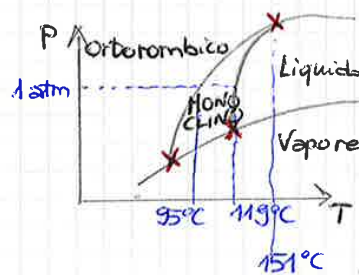


Diagramma dello ZOLFO

X: punto triplo

3 punti tripli:

- TP1) Orto-Mono-Vap
- TP2) Mono-Liq-Vap
- TP3) Orto-Mono-Liq.

95°C: transizione di fase solido-solido



Orthorombico

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Monoclinico

$$a \neq b \neq c$$

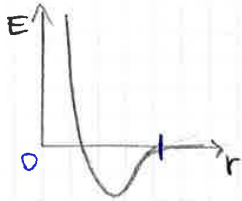
$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta = \gamma = 90^\circ$$

Interazione attrattiva (")

Attr $\propto \frac{1}{r^6}$

Anche questa \propto a corto raggio, ma un po' meno di E_{rep} .
Si sente onde a qualche diametro di distanza.



Potenziale di Lennard-Jones

Se le molecole sono molto distanti, le E di interazione sono trascurabili e vale $P\tilde{V} = RT$; gas reale si comporta come gas perfetto.

Se però gas compresso: ad alte P prevarranno le E_{rep} (se forzo le molecole a stare vicine)

• Tutto questo, legato a

fattore di compressibilità

$Z \equiv \frac{P\tilde{V}_{reale}}{RT}$

$P\tilde{V} = ZRT$

$Z = \frac{\tilde{V}_{reale}}{\tilde{V}_{ideale}}$

(MEMENTO: $Z \neq K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T$)

$Z = Z(P, T)$

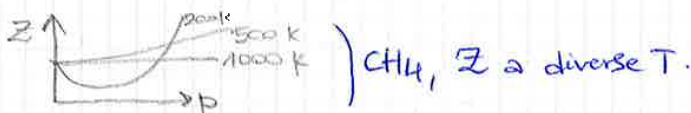
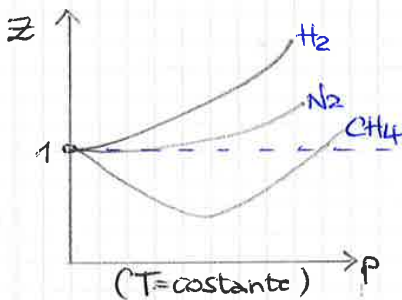
T = cost.

$Z > 1 \quad (P\tilde{V})_{gas\ reale} > (P\tilde{V})_{gas\ ideale}$

→ gas REALE più difficile da comprimere rispetto al gas ideale.
→ interazioni repulsive prevalgono alle pressioni.

$Z < 1 \quad (P\tilde{V})_{gas\ reale} < (P\tilde{V})_{gas\ ideale}$

→ gas REALE più facile da comprimere
→ interazioni attrattive facilitano.



• Equazione di stato del VIRIALE

IL fattore di compressibilità espresso come serie di potenze nel reciproco del \tilde{V} .

B, C, \dots : coefficienti del viriale. Dipendono dalla sostanza e dalla temperatura.
↳ 3° coeff. del viriale.
↳ 2° coeff. del viriale

Più coeff. sono noti, più conosciamo bene quella sostanza. Per certe sostanze è noto solo B.

$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\tilde{V}} + \frac{c(T)}{\tilde{V}^2} + \dots$

Defetto: non in grado di descrivere fase liquida.

Per ricavare i coefficienti:

$\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ \tilde{V} \rightarrow \infty}} \tilde{V} \left(\frac{P\tilde{V}}{RT} - 1 \right) = B$

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

Sotto punto critico : 3 soluzioni, di cui 2 reali e una complessa (che non ha significato fisico, si scarta).

Sopra punto critico : 3 soluzioni, di cui 1 reale e 2 complesse coniugate

Al punto critico : 3 soluzioni reali coincidenti.

$$\rightarrow \tilde{V}_V = \tilde{V}_L$$

Affinché al punto critico si abbia condizione di flesso orizzontale

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

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

Condizione di flesso valutata al punto critico (\tilde{V}_c, T_c, P_c)

$$\rightarrow b = \frac{\tilde{V}_c}{3} \quad a = 3P_c \tilde{V}_c^2$$

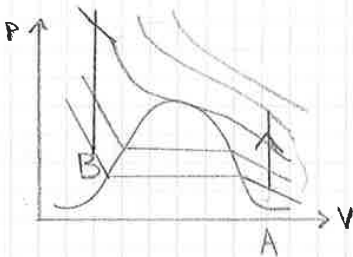
$$\rightarrow P = \frac{RT}{\tilde{V}-b} - \frac{a}{\tilde{V}^2}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right) &= -\frac{RT_c}{(\tilde{V}_c-b)^2} + \frac{2a}{\tilde{V}_c^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right) &= \frac{2RT_c}{(\tilde{V}_c-b)^3} - \frac{6a}{\tilde{V}_c^4} = 0 \end{aligned} \right.$$

Altre eq. stato cubiche :

▶ Redlich-Kwong
▶ Peng-Robinson

▶ Berthelot
▶ Soave



Fluidi: gas o liq.

A, B: stati di coesistenza all'unica soluzione possibile per fase vapore (compuro)

• Legge degli stati corrispondenti (di Van der Waals)

Noi trattiamo sostanze pure.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{pressione ridotta : pressione effettiva fatto pressione critica.}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{temperatura ridotta}$$

$$\tilde{V}_r = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_c} \quad \text{volume molare ridotto}$$

Utili per valutare distanza dal punto critico.

Due gas confinati allo stesso \tilde{V}_r e alla stessa T_r eserciteranno la stessa P_r .

$$f(P_r, \tilde{V}_r, T_r) = 0$$

$$f(P_r, \tilde{V}_r, T_r) = 0$$

→ Verificate empiricamente.

$$H_{\text{gas reale}} = h_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + RT \ln \varphi \quad (\text{per proprietà log.})$$

h_0 gas perfetto \rightarrow deviazione dal gas perfetto per via delle interazioni molecolari/intermolecolari.

- φ : dipende da
 - natura della sostanza (polarità, ...)
 - da T e P

- Conoscendo l'EOS $z = z(T, P)$,

$$\ln \varphi = \int_0^P \left(\frac{z-1}{P}\right) dP$$

$$\begin{cases} z < 1 \\ \ln \varphi < 0 \\ \varphi < 1 \end{cases} \text{ per ipotesi } z-1 < 0 \rightarrow f = \varphi P \quad f < P$$

Infatti: $z < 1 \Rightarrow f < P$ come detto prima

dim.

$$\tilde{G} = H \quad d\tilde{G} = dH = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$$

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

a T = cost.

valida sia per gas reali che perfetti

$$\begin{aligned} \text{Gas Reale a } P: & H(P) = H(P_0) + RT \ln\left(\frac{f}{P_0}\right) \\ \text{" " a } P': & H(P') = H(P_0) + RT \ln\left(\frac{f'}{P_0}\right) \end{aligned}$$

Opero la differenza:

$$\begin{aligned} H(P) - H(P') &= RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right) \quad \text{ma anche} \\ H(P) - H(P') &= \int_{P_0}^P \tilde{V}dP - \int_{P_0}^{P'} \tilde{V}dP = \\ &= \int_{P'}^P \tilde{V}dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gas Perfetto a } P: & H_{GP}(P) = H(P_0) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \\ \text{" " a } P': & H_{GP}(P') = H(P_0) + RT \ln\left(\frac{P'}{P_0}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{GP}(P) - H_{GP}(P') &= RT \ln\left(\frac{P}{P'}\right) \\ H_{GP}(P) - H_{GP}(P') &= \int_{P'}^P \tilde{V}_{GP}dP \end{aligned}$$

Differenza tra le eq. gas reale - gas perfetto

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

$$P \rightarrow 0, f \rightarrow P \quad \int_0^P (\tilde{V} - \tilde{V}_{GP})dP = RT \ln\left(\frac{f}{P}\right) = RT \ln \varphi$$

$$RT \ln \varphi = RT \int_0^P \left(\frac{z-1}{P}\right) dP$$

$z = z(T, P)$



$\tilde{V}_A = \left(\frac{\partial V_{mix}}{\partial N_A} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}$ volume della miscela
 ↓
 volume molare parziale di A nella miscela

Grafico: Volume miscela in funzione della composizione molare.

Significa che il volume può anche diminuire aggiungendo materia!
 \tilde{V}_A può essere negativo. \tilde{V}_A può determinare contrazione della miscela.
 Questo perché cambiano le lunghezze di legame nella miscela, con l'aggiunta di A.
 (Volume può essere negativo: strano!)

es. $MgSO_4$ in H_2O : $\tilde{V}_{MgSO_4} (x_{MgSO_4} \rightarrow 0) = -1,4 \frac{cm^3}{mol}$ Aggiunta di $MgSO_4$ fa contrarre la miscela.
 ↳ che solo H_2O , $x_{H_2O} \rightarrow 1$

Dove \tilde{V}_{mix} decresce: $\tilde{V}_A < 0$, derivata < 0 .

$x_B = 1 - x_A$ $\tilde{V}_{mix} = a + bx_A + c(x_A^2 - 1)$ a, b, c: valori empirici

$\tilde{V}_A = \left(\frac{\partial \tilde{V}_{mix}}{\partial x_A} \right)_{P,T} = b + 2cx_A$

Miscela binaria di A e B è funzione della composizione (N_A, N_B).

V_{mix} è funzione di stato. $V_{mix}(T, P, N_A, N_B)$

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

Costanti: Fissate T, P e composizione della miscela, i volumi mol. parziali sono fissati, costanti: \tilde{V}_A, \tilde{V}_B costanti.



Integrando:
 $\int dV_{mix} = V_{mix} = \tilde{V}_A \int dN_A + \tilde{V}_B \int dN_B = \tilde{V}_A N_A + \tilde{V}_B N_B$
 $V_{mix} = N_A \cdot \tilde{V}_A + N_B \cdot \tilde{V}_B$

Questo vale per tutte le grandezze est. delle miscele:

Miscele di c componenti

$U_{mix}(T, P, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c N_i \tilde{U}_i(T, P, N_1, \dots, N_c)$ $\tilde{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}$ Energia molare parziale della miscela

$H_{mix} = \sum N_i \tilde{H}_i$

$S_{mix} = \sum N_i \tilde{S}_i$

$G_{mix} = \sum N_i \tilde{G}_i$

$A_{mix} = \sum N_i \tilde{A}_i$

$V_{mix} = \sum N_i \tilde{V}_i$

Le grandezze est. di miscela sono la sommatoria (pesata) delle grandezze molari parziali.

~~$U_{mix} = \sum N_i \tilde{U}_i(T, P)$~~
 ↳ \tilde{U}_i di i puro.

→ I volumi molari parziali non variano in maniera indipendente tra loro.

Questo vale \forall grandezza est. che descrive miscela!

es. $N_A d\tilde{V}_A + N_B d\tilde{V}_B = 0$

$\sum_i N_i d\tilde{V}_i = 0$

"Le grandezze molari parziali NON variano indipendentemente tra loro".

► Miscelazione

I processi sono spontanei se $\Delta G < 0$.

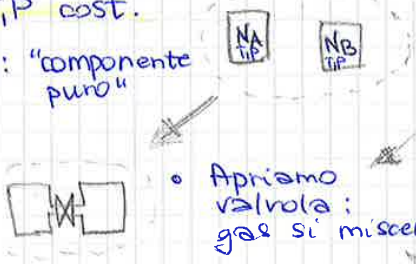
Anche per processo di miscelazione: si considera G di MISCELAZIONE.

GAS si miscelano sempre: no problemi immiscibilità, lacune di miscibilità...

● Miscelazione di 2 gas perfetti A, B

T, P cost.

*: "componente puro"



• Apriamo valvola: gas si miscelano

$G_{iniziale} = N_A \tilde{G}_A^* + N_B \tilde{G}_B^* =$

$= N_A \left[\tilde{H}_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] + N_B \left[\tilde{H}_B^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]$

Inizio: gas separati
Fine: gas uniformemente miscelati.

G_{finale} :

$P_{fin} = P_A + P_B$

pressioni parziali nella miscela

(pressioni che avrebbero se si trovassero da soli nel contenitore)

- Non c'è più l'asterisco: i componenti sono miscelati, non più puri.
- \tilde{H}_A : pot. chimico di A nella miscela

$G_{finale} = N_A \tilde{H}_A + N_B \tilde{H}_B =$

$= N_A \left[\tilde{H}_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_0} \right) \right] + N_B \left[\tilde{H}_B^\circ + RT \ln \left(\frac{P_B}{P_0} \right) \right]$

ΔG_{mix} : variazione di G nel processo di miscelazione

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

$P_A = x_A \cdot P$, $P_B = x_B \cdot P$

(x : frazione molare)

$N_A = x_A \cdot N$, $N_B = x_B \cdot N$

Sostituiamo:

$\Delta G_{mix} = NRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

È sempre NEGATIVO:

Significa che la miscelazione di gas perfetti sarà sempre

$\left\{ \begin{array}{l} NRT > 0 \\ x_A \in [0,1] \rightarrow \ln x < 0 \\ x_B \end{array} \right. \rightarrow \Delta G_{mix} < 0$

spontanea, in qualsiasi proporzione e a qualsiasi P, T .

(Poiché $\Delta G_{mix} < 0$, $G_f < G_i$, G si riduce nel processo: la G di gas miscelati è minore della G di gas segregati).

MA: $G_{mix} \neq \Delta G_{mix}$

G di miscela $\neq \Delta G$ di miscelazione

G di una miscela "già fatta", di uno stato.

Variazione tra stato fin e stato in, quando passo da sostanze separate a sostanze miscelate.

È descrizione di un PROCESSO: la miscelazione.

→ Miscela di gas perfetti A, B

$$\Delta G_{mix} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) < 0$$

$$\Delta S_{mix} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) > 0$$

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix} = 0$$

ed ha senso: no interazioni tra gas miscelati, no scambi energetici.
↳ sono gas perfetti.

$$\Delta G_{mix} = \cancel{\Delta H_{mix}} - T\Delta S_{mix} = -T\Delta S_{mix} < 0$$

↳ Solo componente entropica ΔS_{mix} contribuisce a spontaneità del processo, a riduzione di G

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

↑
P totale del sistema

• Gas perfetto puro

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$$

↓
P parziale di i nella miscela

• Miscela di gas perfetti (gas perfetti in miscela)

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{f}{P_0} \right)$$

• Gas reale (i componenti) a puro si comporta come gas perf., se el. de. μ^0

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right)$$

• Miscela di gas reali

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{f_i}{x_i P}$$

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

↑
 $\tilde{V}(T,P)$

• Gas reale puro

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

• Miscela di gas reali

Volume molare parziale di i nella miscela
pressione parziale del componente i nella miscela

Quello che però interessa davvero è la miscelazione di liquidi: nella pratica comune, nella chimica, si fanno miscele con i liquidi.

► Miscele di LIQUIDI

Bisogna conoscere Equazioni di stato dei liquidi ($PV=nRT$, viriale, Van der Waals... i liquidi non le rispettano!) : complicato.

Tratteremo : Miscele semplici → i componenti puri sono liquidi e alla stessa T e P della miscela.
Non cambia stato di aggregazione mescolando.
es. Acqua + Alcool a Tambiente.

Bisogna conoscere il:

Potenziale chimico di un liquido.

Memo: fasi sono in equilibrio se T, P e μ sono uguali in tutte le fasi.