



**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2235A**

**ANNO: 2017**

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

**STUDENTE: Caruso Carlotta**

**MATERIA: Termodinamica - (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

## Introduzione

In TERMODINAMICA occorre distinguere SISTEMA da AMBIENTE ESTERNO (= surrounding) definendo un CONTORNO (= boundary). Il SISTEMA può essere: APERTO, se scambia materia con l'esterno; CHIUSO, se non scambia materia con l'esterno e, se non scambia nemmeno energia, si dice ISOLATO.

Un SISTEMA è caratterizzato da:

- PROPRIETÀ ESTENSIVE → il valore della proprietà è pari alla somma dei valori delle parti che compongono il sistema
- PROPRIETÀ INTENSIVE → il valore della proprietà dipende solo dalle condizioni del sistema nell'intorno del punto di misura (es.  $T, P, \rho, \mu$ ).

Si definisce EQUILIBRIO TERMODINAMICO uno STATO in cui le PROPRIETÀ INTENSIVE sono UNIFORMI nello SPAZIO e nel TEMPO e NON ci sono FLUSSI di MATERIA ed ENERGIA attraverso il contorno. Un SISTEMA ISOLATO TENDE all'equilibrio, un SISTEMA CHIUSO TENDE all'equilibrio se l'AMBIENTE ESTERNO è STAZIONARIO, ovvero in cui le condizioni sono stazionarie ma non uniformi.

Appena vi sia EQUILIBRIO TERMODINAMICO occorre quindi:

- EQUILIBRIO MECCANICO → assenza di forze
- EQUILIBRIO TERMICO → assenza di scambi di calore
- EQUILIBRIO MATERIALE → assenza di reazioni chimiche e trasformazioni di materia

L'unico modo per avere EQUILIBRIO MECCANICO è avere PRESSIONE UNIFORME e per avere EQUILIBRIO TERMICO è avere TEMPERATURA UNIFORME.

Lo STATO TERMODINAMICO è descritto tramite FUNZIONI di STATO, generalmente  $V, U, H, S$ , che dipendono da VARIABILI di STATO, generalmente  $P, T, n$

Consideriamo:

$$F = F(x, y) \quad F = F(x, z) \quad y = y(x, z)$$

Si ha che:

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

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

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

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

$$\text{Ottieniamo così: } \begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \end{cases}$$

## Primo Principio della Termodinamica

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA afferma che l'ENERGIA è una FUNZIONE di STATO del SISTEMA e una PROPRIETÀ ESTENSIVA che è DEFINITA a TENO di una COSTANTE. In particolare l'ENERGIA GLOBALE, quella del sistema e dell'ambiente, si CONSERVA.

L'ENERGIA è composta di DIVERSI CONTRIBUTI:

- $\Phi$  → l'ENERGIA di POSIZIONE o potenziale
- $K$  → l'ENERGIA CINETICA dovuta alla velocità
- $U$  → l'ENERGIA INTERNA dovuta ad interazioni tra atomi e molecole

Pertanto  $E = \Phi + K + U$  (es.  $E = mgh + \frac{1}{2}mv^2 + U$ )

In genere, soprattutto nei sistemi da noi considerati, le variazioni di energia di posizione e cinetica ( $\Delta\Phi$  e  $\Delta K$ ) sono quasi sempre trascurabili, mentre le variazioni di energia interna ( $\Delta U$ ) non lo sono. Quindi  $\Delta E \approx \Delta U$ .

In un SISTEMA CHIUSO si ha che  $\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale} = E_{fu} - E_{ar}$ . lo SCAMBIO di ENERGIA può avvenire:

- COMPIENDO LAVORO, positivo se lo compie il sistema, negativo se viene fatto sul sistema; questo trasferimento di energia avviene grazie all'azione di FORZE MACROSCOPICHE apprezzabili.
- SCAMBIANDO CALORE, positivo se dall'ambiente al sistema, negativo se dal sistema all'ambiente; questo trasferimento di energia avviene grazie alla differenza di temperatura tra sistema e ambiente, ovvero grazie a FORZE a LIVELLO MOLECOLARE.



Per primo principio della termodinamica si ha quindi che:

$$\Delta E = q - e \approx \Delta U$$

Se consideriamo un SISTEMA CHIUSO e FERTO si ha che  $\Delta\Phi = \Delta K = 0$  pertanto:

$$\Delta E = \Delta U = q - e$$

CALORE e LAVORO passano da ambiente al sistema o da sistema ad ambiente; pertanto, affinché siano definiti, occorre DEFINIRE il CONTOURNO del sistema.

Un PROCESSO in cui STATO FINALE ed INIZIALE COINCIDONO è un PROCESSO CICLICO e si ha che  $\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale} = 0$  per qualsiasi processo ciclico. Ciò accade perché l'ENERGIA INTERNA è una FUNZIONE di STATO del sistema, tuttavia l'energia che si recupera concludendo il ciclo può tornare con un'altra forma. È importante ricordare invece che CALORE e LAVORO NON SONO FUNZIONI di STATO e sono quindi definiti solo nei termini dello specifico processo considerato.

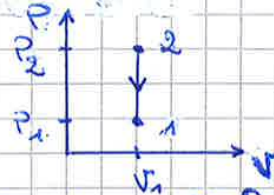
Ricordiamo infine che essendo l'ENERGIA una PROPRIETÀ ESTENSIVA, essa AUMENTA se AUMENTA la MATERIA, tuttavia noi consideriamo SISTEMI CHIUSI in cui NON vi sono FLUSSI di MATERIA, pertanto questo metodo di incremento di  $E$  e di formulazione di un  $\Delta E$  non è stato preso in considerazione.

Nelle TRASFORMAZIONI ISOTERME di GAS PERFETTI, ovvero a  $T = \text{costante}$  si ha  $PV = nRT$ , quindi

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow e_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nelle TRASFORMAZIONI ISOCORE fornendo CALORE AUMENTA la PRESSIONE, ma poiché  $V = \text{costante}$  il SISTEMA NON COMPIE LAVORO di VOLUME.

$$e = 0$$



Nelle TRASFORMAZIONI POLITROPICHE si ha che  $PV^q = \text{costante}$

e  $q \geq 0$ . E:

- $q = 0 \Rightarrow P = \text{costante} \rightarrow$  isobara
- $q = 1 \Rightarrow PV = \text{costante} \rightarrow$  isotermia
- $q \rightarrow +\infty \Rightarrow P^{1/q} V = \text{costante} \Rightarrow V = \text{costante} \rightarrow$  isocora
- $q \neq 0, q \neq 1, q \neq +\infty \Rightarrow P_1 V_1^q = P_2 V_2^q$ , quindi

$$e = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = P_1 V_1^q \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^q} = \left( \frac{P_1 V_1^q}{1-q} V^{1-q} \Big|_{V_1}^{V_2} \right) =$$

$$= \frac{P_1 V_1^q}{1-q} \left( \frac{V_2^{1-q}}{V_1^{1-q}} - \frac{V_1^{1-q}}{V_1^{1-q}} \right) V_1^{1-q} =$$

$$= \frac{P_1 V_1^q}{1-q} \left( \frac{V_2^{1-q}}{V_1^{1-q}} - 1 \right)$$

## Calore

Generalmente, la SOMMINISTRAZIONE di CALORE determina un AUMENTO di TEMPERATURA. Il CALORE è infatti DIRETTAMENTE PROPORZIONALE con il  $\Delta T$  secondo la CAPACITÀ TERMICA del SISTEMA.

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = C(T_2 - T_1)$$

La CAPACITÀ TERMICA è una PROPRIETÀ ESTENSIVA che DIPENDE di PRESSIONE e TEMPERATURA.

Consideriamo:

- TRASFORMAZIONE a  $P$  COSTANTE  $\rightarrow$  il SISTEMA COMPIE LAVORO di VOLUME quando si SOMMINISTRA un CALORE  $q_p$ :

$$dq_p = C_p dT \Rightarrow q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \left( C_p = \frac{dq_p}{dT} > 0 \text{ sempre} \right)$$

Supponendo che  $T$  sia una funzione, ovvero che la trasformazione sia reversibile, vale la relazione scritta sopra. Inoltre:

$$\tilde{C}_p = \frac{C_p}{m} \rightarrow \text{CALORE SPECIFICO, TOTALE}, \quad \hat{C}_p = \frac{C_p}{\mu} \rightarrow \text{CALORE SPECIFICO MASSICO}$$

Quindi:

$$dq_p = \begin{cases} m \tilde{C}_p dT \\ \mu \hat{C}_p dT \end{cases}$$

Consideriamo un SISTEMA in cui avvenga una TRASFORMAZIONE a VOLUME COSTANTE. Si ha:

$$dq_V = C_V dT$$

$$dq_V = dU$$

Lo stato del sistema è definito da  $m, T$  e  $V$ , pertanto la FUNZIONE di STATO  $U = U(T, V)$  dipende da TEMPERATURA e VOLUME. Quindi:

$$(dU(T, V))_V = C_V dT$$

$$\Rightarrow \frac{(dU(T, V))_V}{dT} = C_V \Rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

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

Nei GAS PERFETTI si ha che  $\tilde{C}_P - \tilde{C}_V = R$ . Infatti:

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

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

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

$$\text{poiché } U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

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

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

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

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

Il termine  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  è ricavabile per equazione di stato dei gas perfetti.

Il termine  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  richiede un'EQUAZIONE di STATO TERMICA ed è possibile ricavarlo tramite gli ESPERIMENTI di JOULE e JOULE-THOMSON. Nei gas a pressioni non elevate, le interazioni molecolari molto piccole tendono a questo termine piccolo. Nei solidi e nei liquidi vi sono forti interazioni molecolari che aumentano  $U$  e quindi tendono a sopprimere questo termine. In generale un cambiamento di volume modifica le distanze interatomiche e può variare le dimensioni di questo termine.

Per PRIMO PRINCIPIO della TERMODINAMICA si ha:

$$\Delta U = \delta q + \delta e \Rightarrow \Delta U + e = 0 \quad \text{dove } e = e_1 + e_2 = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0)$$

$$\text{e } \Delta U = U_f - U_i = U_2 - U_1$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0 \Rightarrow (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = 0$$

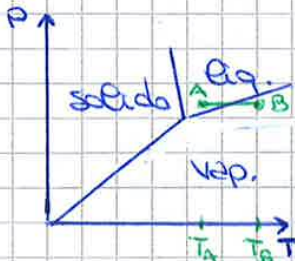
$$\Rightarrow H_2 - H_1 = 0 \Rightarrow \Delta H = 0 \Rightarrow H = \text{costante} \rightarrow \text{TRAFILAZIONE ISENTALICA}$$

L'esperienza permette quindi di valutare:

$$\left( \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \right)_H = \left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H \approx \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \mu_{JT} \rightarrow \text{COEFFICIENTE DI JOULE-THOMSON}$$

### Calore latente

Se una TRASFORMAZIONE prevede un PASSAGGIO di FASE occorre tenere conto del CALORE LATENTE, calore necessario per cambiare fase ma che non varia T.



Considerando una TRASFORMAZIONE ISOBARA si ha:

$$dq_p = C_{p,L} dT \rightarrow C_{p,L} = \text{pendenza retta}$$

e si ha che:

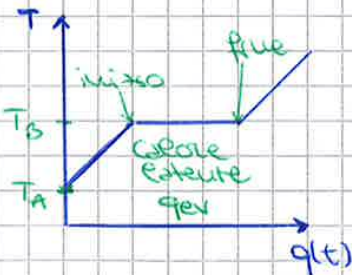
$$\Delta U = U_{vap} - U_{liq} = q_{ev} - e_{ev} = q_{ev} - P(V_{vap} - V_{liq})$$

Quindi:

$$q_{ev} = (U_{vap} + P V_{vap}) - (U_{liq} + P V_{liq}) =$$

$$= H_{vap}(T_B) - H_{liq}(T_B) =$$

$$= (\tilde{H}_{vap} - \tilde{H}_{liq})m = m \Delta_{ev} \tilde{H}(T_{ev})$$



### Trasformazione Adiabatica Reversibile

Applichiamo il PRIMO PRINCIPIO della TERMODINAMICA ad un volume INFINITESIMO.

$$dq - de = dU \quad \text{dove } dq = 0$$

$$\Rightarrow \text{Il sistema fa SOLO LAVORO di volume } de = -dU$$

$$\text{Si ha: } C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_v dT, \quad de = PdV \quad \text{quindi:}$$

$$-PdV = C_v dT$$

$$\Rightarrow -\frac{\gamma RT}{V} dV = \gamma \tilde{C}_v dT \Rightarrow -R \frac{dV}{V} = \tilde{C}_v \frac{dT}{T}$$

detto  $\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v}$  e  $\frac{R}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p - \tilde{C}_v}{\tilde{C}_v} = \gamma - 1$  si ottiene:

$$-\frac{R}{\tilde{C}_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{-(\gamma - 1)} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

## Secondo Principio della Termodinamica

Per l'intero di un SISTEMA CHIUSO possiamo definire una GRANDEZZA ESTENSIVA, l'ENTROPIA, che è FUNZIONE di STATO del SISTEMA. La VARIAZIONE di ENTROPIA in una TRASFORMAZIONE è dovuta ad:

- una COMPONENTE GENERATA INTERNAMENTE,  $S_g$ , che è NULLA nelle TRASFORMAZIONI REVERSIBILI, POSITIVA nelle TRASFORMAZIONI NATURALI (reali, irreversibili)
- una COMPONENTE LEGATA al CALORE che viene FORNITO al sistema

$$\Delta S = S_g + \int_{trasf} \frac{dq}{T}$$

Consideriamo:

### (a) TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

$$dq_{rev} - dQ_{rev} = dU$$

$$dS_g = 0 \Rightarrow dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow dq_{rev} = T dS \Rightarrow T dS - dQ_{rev} = dU$$

### (b) TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE

$$dq_{ir} - dQ_{ir} = dU$$

$$dS_g > 0 \Rightarrow T dS = T dS_g + dq_{ir} \Rightarrow dq_{ir} = T dS - T dS_g$$

$$\Rightarrow T dS - T dS_g - dQ_{ir} = dU$$

Confrontando le equazioni ottenute e sottraendo membro a membro:

$$T dS - dQ_{rev} = dU$$

$$T dS - T dS_g - dQ_{ir} = dU$$

$$-dQ_{rev} + T dS_g + dQ_{ir} = 0$$

$$\Rightarrow dQ_{ir} = dQ_{rev} - T dS_g$$

↓  
dE dissipata

L'ENTROPIA, nei PROCESSI IRREVERSIBILI, RIDUCE la CAPACITÀ di un SISTEMA di PRODURRE LAVORO

Anche l'ENTROPIA fa parte delle funzioni espresse in leggi del tipo  $dk = X dy$  dove  $X$  è una grandezza intensiva e  $y$  una grandezza estensiva. Pertanto in analogia con  $dP = P dV$  si ha che  $dQ = T dS$  e quindi  $Q$  è pari all'area sottesa dalla curva sul piano T-S.

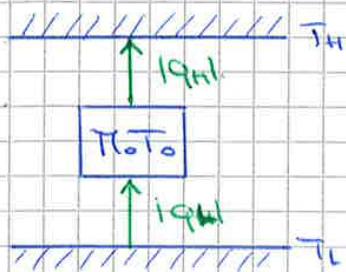
Indette  $\dot{S}_g$ , ovvero  $\dot{S}_g$  nelle unità di tempo, è PROPORZIONALE ai GRADIENTI di TEMPERATURA, CONCENTRAZIONE e VELOCITÀ al QUADRATO.

$$\dot{S}_g \propto |\nabla T|^2, |\nabla c|^2, |\nabla v|^2$$



## Secondo Principio della Termodinamica secondo Clausius

"Non è possibile costruire una MACCHINA TERMICA che operi in modo ciclico in cui l'UNICO EFFETTO sia TRASFERIRE CALORE da un CORPO a TEMPERATURA MINORE ad uno a TEMPERATURA MAGGIORE".



Osserviamo:

• per primo principio si ha

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

dove  $e = 0$  per ipotesi e  $q = |q_L| - |q_H|$

$$\Rightarrow |q_L| = |q_H|$$

• per secondo principio si ha

$$\int \frac{dq}{T} + S_g = \Delta S = 0$$

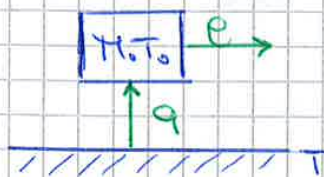
$$\Rightarrow \frac{|q_L|}{T_L} - \frac{|q_H|}{T_H} + S_g = 0 \Rightarrow S_g = |q_L| \left( \frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right) > 0$$

$$\Rightarrow |q_L| \frac{T_L - T_H}{T_L T_H} > 0 \Rightarrow T_L - T_H > 0 \Rightarrow T_L > T_H \Rightarrow \text{impossibile!}$$

$T_L < T_H$   
per def.

## Secondo Principio della Termodinamica secondo Kelvin-Planck

"Non è possibile costruire una MACCHINA TERMICA che operi in modo ciclico in cui l'UNICO EFFETTO sia la PRODUZIONE di LAVORO ASSORBENDO CALORE a un'UNICA TEMPERATURA".



Osserviamo:

• per primo principio

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

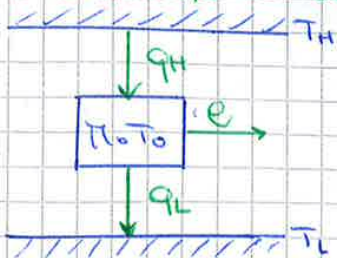
• per secondo principio

$$\int \frac{dq}{T} + S_g = \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow \frac{q}{T} + S_g = 0 \Rightarrow \frac{e}{T} + S_g = 0 \Rightarrow e < 0 \text{ poichè } S_g > 0 \Rightarrow \text{impossibile!}$$

Lavoro  
assorbito

## Rendimento di una Macchina Termica



Consideriamo una generica MACCHINA TERMICA. Per PRIMO PRINCIPIO

$$\Delta U = q - e = (q_H - q_L) - e = 0$$

$$\Rightarrow e = q_H - q_L$$

$$q_H - e = \Delta U = U_B - U_A = 0 \text{ poichè } T = \text{costante}$$

$$\Rightarrow q_H = e = q_{AB} = mRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

B → C] adiabatica (espansione)

$$q_{BC} = 0 \Rightarrow \cancel{q_{BC}} - e = \Delta U = U_C - U_B \Rightarrow e = -\Delta U$$

$$\Delta U = m\tilde{C}_V (T_C - T_B)$$

$$\Rightarrow e_{BC} = m\tilde{C}_V (T_C - T_B) = m\tilde{C}_V (T_H - T_L)$$

C → D] isoterma (compressione)

$$e_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} P(V) dV = mRT_L \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$q_{CD} = -q_L = mRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} (= e_{CD})$$

( D → A] adiabatica (compressione)

$$q_{DA} = 0 \Rightarrow \cancel{q_{DA}} - e_{DA} = U_A - U_D = m\tilde{C}_V (T_A - T_D) = m\tilde{C}_V (T_H - T_L)$$

$$\Rightarrow e_{DA} = m\tilde{C}_V (T_L - T_H)$$

Sommando otteniamo:

$$e_{tot} = mRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} + m\tilde{C}_V (T_H - T_L) + mRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} + m\tilde{C}_V (T_L - T_H)$$

Sappiamo però che nelle adiabatiche si ha:

$$PV^k = \text{cost} \Rightarrow mRTV^{k-1} = \text{cost} \Rightarrow TV^{k-1} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_B V_B^{k-1} = T_C V_C^{k-1} \\ T_A V_A^{k-1} = T_D V_D^{k-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_H V_B^{k-1} = T_L V_C^{k-1} \\ T_H V_A^{k-1} = T_L V_D^{k-1} \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{k-1}$$

$$\Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Da ciò si ricava che:

$$e_{tot} = mRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} - mRT_L \ln \frac{V_C}{V_D} = mR \ln \frac{V_B}{V_A} (T_H - T_L)$$

$$q_H = mRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} = q_L + e_{tot} \quad , \quad q_L = mRT_L \ln \frac{V_D}{V_A}$$

Il rendimento sarà:

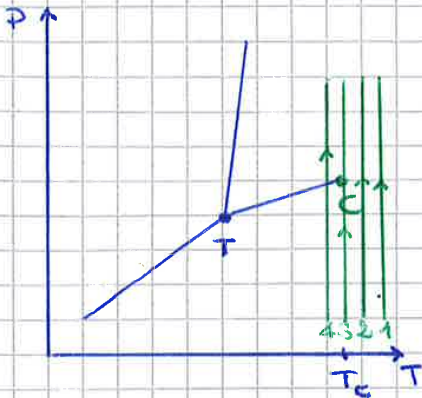
$$\eta = \frac{e_{tot}}{q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \rightarrow \text{estremo superiore dei possibili rendimenti}$$

## Sistemi Gassosi

Consideriamo un SISTEMA MONOCOMPONENTE e MONOFASICO costituito da un GAS. Si ha che le VARIABILI del SISTEMA sono PRESSIONE, TEMPERATURA e NUMERO di MOLE ( $P, T, m$ ).  
 Per REGOLA delle FASI di GIBBS abbiamo:

$$V = c + p - f = 1 + 2 - 1 = 2 \rightarrow \text{GRADI di LIBERTÀ}$$

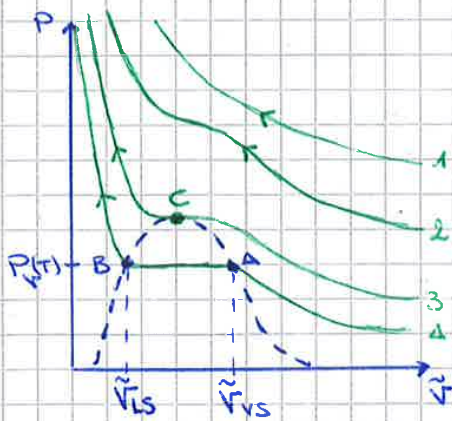
Essendo solo due i GRADI di LIBERTÀ, le VARIABILI INTENSIVE DIPENDONO da DUE GRANDEZZE INTENSIVE, ad esempio  $H = \tilde{H}(P, T)$ .



Consideriamo un sistema costituito da gas posto in un pistone e operiamo una COMPRESSIONE ISOBARA.

Seguiamo 4 tipi di compressione isoterma:

- 1) TEMPERATURA ELEVATA  $\rightarrow$  Il GAS si comporta come un GAS IDEALE, pertanto vale la relazione  $P\tilde{V} = RT$ . Nel grafico  $P-\tilde{V}$  si ha infatti un ramo di iperbole.
- 2) TEMPERATURA poco SUPERIORE a  $T_c \rightarrow$  Il GAS si comporta come un GAS NON IDEALE. Occorrono quindi altre forze di stato che tengano conto di attrazione e repulsione delle molecole. Nel grafico  $P-\tilde{V}$  si vede infatti una VARIAZIONE dell'iperbole.
- 3) TEMPERATURA CRITICA  $\rightarrow$  La curva del grafico  $P-\tilde{V}$  presenta un FLESSO a TANGENTE ORIZZONTALE nel punto C ( $V_c, P_c$ ).
- 4) TEMPERATURA poco INFERIORE a  $T_c \rightarrow$  Quando si comprime il gas si ha che nel punto A si forma la PRIMA gocciola di LIQUIDO fino ad arrivare al punto B dove si ha unicamente liquido. Nel passaggio da A a B la PRESSIONE ( $P_r(T)$ ) resta COSTANTE e il LIQUIDO che si forma ha PROPRIETÀ



del punto A (= LIQUIDO SATURO) mentre il VAPORE ha PROPRIETÀ relative al punto B (= VAPORE SATURO).

Si hanno le seguenti relazioni:

$$\tilde{V} = \tilde{V}_v + \tilde{V}_l$$

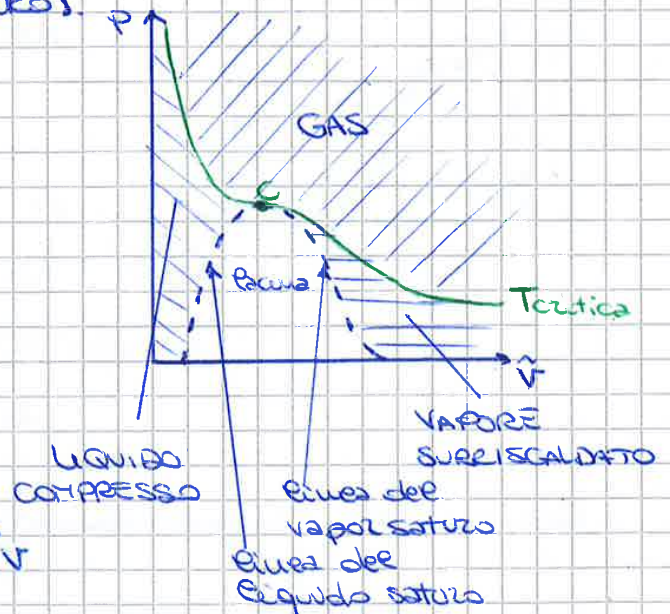
$$\Rightarrow m\tilde{V} = m_v\tilde{V}_v + m_l\tilde{V}_l$$

$$\Rightarrow \tilde{V} = \frac{m_v}{m}\tilde{V}_v + \frac{m_l}{m}\tilde{V}_l$$

detto  $x_l = \frac{m_l}{m}$  si ha  $x_v = 1 - x_l$  che sono TITOLI di MISCELA e:

$$\Rightarrow \tilde{V} = (1 - x_l)\tilde{V}_v + x_l\tilde{V}_l$$

Inoltre nel PUNTO C sia DERIVATA PRIMA che SECONDA di  $P$  rispetto a  $V$  sono NULLE.



## Calcolo delle Variazioni di Entropia, Entalpia ed Energia Interna

Consideriamo:

### 1) TRASFORMAZIONE tra stati alla STESSA PRESSIONE

Nel caso di un'ISOBARA REVERSIBILE si ha:

$$\bullet q_p - e_p = \Delta U, \quad e_p = P\Delta V, \quad q_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\Rightarrow q_p = \Delta H = c_p(T_2 - T_1) \quad (\text{se } c_p = \text{costante})$$

$$\bullet \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$\bullet dS = \cancel{\frac{dq_p}{T_0}} + \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow dq = TdS \Rightarrow \begin{cases} dq = TdS \\ dq = dH = c_p dT \end{cases}$$

$$\Rightarrow TdS = c_p dT \Rightarrow dS = \frac{c_p}{T} dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{se } c_p = \text{costante})$$

### 2) TRASFORMAZIONE tra stati allo STESSO VOLUME

Nel caso di un'ISOCORA REVERSIBILE si ha:

$$\bullet dq - \cancel{\frac{dq_p}{T_0}} = dU \Rightarrow dq = dU, \quad dq = c_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1) \quad (\text{se } c_v = \text{costante})$$

$$\bullet dS = \cancel{\frac{dq_p}{T_0}} + \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow dq = TdS \Rightarrow \begin{cases} dq = c_v dT \\ dq = TdS \end{cases}$$

$$\Rightarrow TdS = c_v dT \Rightarrow dS = \frac{c_v}{T} dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

### 3) TRANSIZIONE di FASE a P e T COSTANTI

Si ha, per una mole, che:  $q_p = \Delta_{evap} \tilde{H}$ ,  $\Delta S = \cancel{\frac{dq_p}{T_0}} + \int \frac{dq}{T}$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T_{ev}} q_{ev} = \frac{\Delta_{evap} \tilde{H}}{T_{ev}} \quad \text{per l'evaporazione}$$

Lo stesso accade in tutti i passaggi di stato

### 4) TRASFORMAZIONI GENERICHE di (a) GAS PERFETTI

Consideriamo un SISTEMA CHIUSO che fa solo LAVORO di volume.

## 5) TRASFORMAZIONE ADIABATICA a T e P COSTANTI

Consideriamo una MISCELA GASSOSA composta da A e B posti inizialmente ciascuno in  $V_A$  e in  $V_B$  e poi mescolati in  $V_T (= V_A + V_B)$ . Si nota che la VARIAZIONE di ENTROPIA è legata solo alla VARIAZIONE di VOLUME OCCUPATO da A e B.

$$\Delta S_A = C_p \ln \frac{T}{T_0} + m_A R \ln \frac{V_T}{V_A}$$

$$\Delta S_B = C_p \ln \frac{T}{T_0} + m_B R \ln \frac{V_T}{V_B}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = R \cdot (m_A \ln \frac{V_T}{V_A} + m_B \ln \frac{V_T}{V_B})$$

Poiché  $\frac{V_A}{V_T} = \frac{m_A R T / P}{(m_A + m_B) R T / P} = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{m_A}{m_T} = X_A$

allora  $\ln \frac{V_T}{V_A} = \ln \frac{1}{X_A} = -\ln X_A$ ; allo stesso modo  $\ln \frac{V_T}{V_B} = -\ln X_B$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} S = R (-m_A \ln X_A - m_B \ln X_B) =$$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} \tilde{S} = R \left( -\frac{m_A}{m_A + m_B} \ln X_A - \frac{m_B}{m_A + m_B} \ln X_B \right) =$$

$$= -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) (> 0 \text{ poiché } X_A, X_B < 1)$$

In una TRASPORTAZIONE a (P,T) COSTANTI, invece, si ha:

$$-(dU + PdV - TdS) = TdS_g$$

$$-(dU + d(PV) - d(TS)) = TdS_g \quad (\text{possibile poiché } T, P \text{ costanti})$$

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

Indichiamo come  $G = U + PV - TS = H - TS$  una FUNZIONE di STATO della ENERGIA LIBERA di GIBBS tale per cui:

$$dG = -TdS_g \rightarrow \begin{cases} < 0 & \text{in trasformazioni spontanee} \\ = 0 & \text{all'EQUILIBRIO} \end{cases}$$

Pertanto in CONDIZIONI di EQUILIBRIO di un SISTEMA CHIUSO che subisce una TRASPORTAZIONE (P,T) COSTANTI, l'ENERGIA LIBERA di GIBBS è MINIMA, quindi:

$$dG = 0$$

Consideriamo invece un SISTEMA CHIUSO capace di fare LAVORO ANCHE NON di VOLORE. Si avrà:

$$de = de_v + de_u \quad de_u = \text{Lavoro Utile}$$

$$\Rightarrow de = PdV + de_u$$

$$\text{Quindi: } dq - de = dU, \quad dq = TdS - TdS_g$$

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

In TRASPORTAZIONI a (T, V) COSTANTI:

$$de_u = -(dU + PdV - TdS) - TdS_g =$$

$$= -(dU - TdS) - dE_{diss} =$$

$$= -d(U - TS) - dE_{diss} =$$

$$= -dA - dE_{diss}$$

$$\Rightarrow e_u = (-\Delta A) - E_{diss}$$

Essendo  $\Delta A < 0$  e  $E_{diss} > 0$ ,  $-\Delta A$  rappresenta il MASSIMO LAVORO UTILE OTTENIBILE, ovvero il LAVORO UTILE per TRASPORTAZIONI REVERSIBILI:

$$e_{u,rev} = -\Delta A$$

In TRASPORTAZIONI a (P,T) COSTANTI:

$$de_u = -(dU + PdV - TdS) - TdS_g =$$

$$= -d(U + PV - TS) - dE_{diss} =$$

$$= -dG - dE_{diss}$$

$$\Rightarrow e_u = (-\Delta G) - E_{diss} \Rightarrow e_{u,rev} = -\Delta G$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Per le RELAZIONI di RECIPROCIITÀ di EULERO ed il TEOREMA di SCHWARTZ si ha anche che:

$$\frac{d^2 U(S, V)}{dS dV} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S$$

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

Procedendo allo stesso modo si ricavano le RELAZIONI di MAXWELL:

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

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

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

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

Dependenza delle Funzioni di Stato U, H, S da T, P, V

Consideriamo U(T, V):

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

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

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

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

dove  $\alpha$  = coefficiente espansivo termico,  $\kappa$  = compressibilità

Consideriamo  $G(T, P)$ :

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

Come ottenuto precedentemente dalle equazioni di Gibbs

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

Mettendo insieme questi risultati possiamo scrivere:

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

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

L'espressione è così costituita da GRANDEZZE MISURABILI

Consideriamo ora gli EFFETTI su U, H e S di:

- TEMPERATURA: L'EFFETTO di T su U e H NON è TRASCURABILE poiché legato a  $C_p$  e  $C_V$  e ANCHE S VARIA SIGNIFICATIVAMENTE  
→ EFFETTO SEMPRE RILEVANTE

- PRESSIONE: •  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$ , quindi su ENTALPIA è

- NULLO per GAS IDEALI
- TRASCURABILE per LIQUIDI con  $P < 10$  bar
- TRASCURABILE per SOLIDI con  $P < 100$  bar
- EFFETTO MODERATO per GAS REALI

- $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ , quindi su ENTROPIA è

- SEMPRE RILEVANTE per i GAS
- TRASCURABILE per LIQUIDI con  $P < 10$  bar
- TRASCURABILE per SOLIDI con  $P < 100$  bar

- VOLUME: L'EFFETTO di V sull'ENERGIA INTERNA U è  
→ NULLO per i GAS IDEALI  
→ MODERATO per i GAS REALI  
→ RILEVANTE per LIQUIDI e SOLIDI

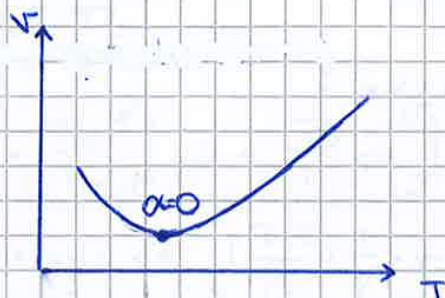
Grazie a queste conclusioni possiamo esprimere diversamente alcune relazioni termodinamiche:

- DIFFERENZA tra CAPACITÀ TERMICHE:

$$C_p - C_V = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\left(T \frac{\alpha}{k} - P\right) + P\right) V \alpha =$$

$$\Rightarrow C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{k}$$

$C_p \approx C_V$  quando  $\alpha \rightarrow 0$ , come accade ad esempio nei solidi in genere. Inversamente  $C_p > C_V$ .



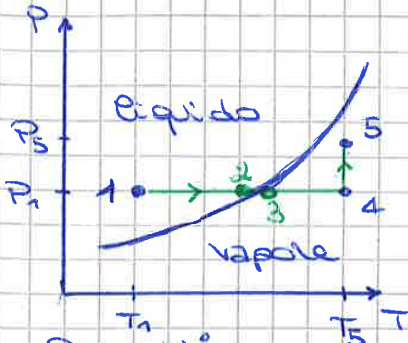


$$\Rightarrow - \int_{P_1}^{P_2} \alpha(T_2, P) V(T_2, P) dP = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{mR}{P} dP = -mR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Quindi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - mR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Se la TRASFORMAZIONE comprende un PASSAGGIO di STATO si ha:



- 1) inizio ( $P_1, T_1$ )
- 2) inizio trasformazione liquido-vapore
- 3) fine trasformazione liquido-vapore
- 4) condizione intermedia ( $P_1, T_5$ )
- 5) fine ( $P_5, T_5$ )

Quindi:

$$\Delta S = (S_5 - S_4) + (S_4 - S_3) + (S_3 - S_2) + (S_2 - S_1)$$

- $S_5 - S_4 = - \int_{P_1}^{P_5} \alpha V dP \rightarrow$  poiché isoterma

- $S_4 - S_3 = \int_{T_3}^{T_4} \frac{c_p V}{T} dT \rightarrow$  poiché isobara ( $c_p$ , vapore)

- $S_3 - S_2 = m \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}(T_2)}{T_2} \rightarrow$  passaggio di stato

- $S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p L}{T} dT \rightarrow$  poiché isobara ( $c_p$ , liquido)

$$\Rightarrow \Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP + \int_{T_3}^{T_4} \frac{c_p V}{T} dT + m \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}(T_2)}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p L}{T} dT$$

• CALCOLO di  $\Delta H$

Si ha:

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

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^2 c_p dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dP$$

• CALCOLO di  $\Delta G$

Ricordando che  $G = H - TS$  si ha:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 = G(T_2, P_2) - G(T_1, P_1) = H_2 - T_2 S_2 - H_1 + T_1 S_1 = \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \end{aligned}$$

Ricordando:

$$\left\{ \begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dm_i \end{aligned} \right.$$

$$0 = dU + PdV - TdS - \sum_i \mu_i dm_i$$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

Ricordando che  $H = U + PV$  & ha:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - \cancel{PdV} + \sum_i \mu_i dm_i + \cancel{PdV} + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dm_i$$

Ricordando che  $A = U - TS$  & ha:

$$dA = dU - TdS - SdT = \cancel{TdS} - PdV + \sum_i \mu_i dm_i - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\Rightarrow dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

Si ottengono così le EQUAZIONI di GIBBS per TRASFORMAZIONI che prevedano SCAMBI di MATERIA con l'esterno o CAMBIAMENTI IRREVERSIBILI di COMPOSIZIONI:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dm_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dm_i$$

Esse sono valide per SISTEMI MONOFASICI, ma possono essere a SISTEMI MULTIFASE facendo le seguenti considerazioni:

$$dG = \sum_{\varphi} dG^{(\varphi)} \quad \text{dove con } \varphi \text{ indiciamo una generica fase}$$

Nel caso di un sistema a 3 fasi ad esempio:

$$\begin{aligned} dG &= dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} + dG^{(\gamma)} = \\ &= -S^{(\alpha)}dT + V^{(\alpha)}dP + \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dm_i^{(\alpha)} - S^{(\beta)}dT + V^{(\beta)}dP + \sum_i \mu_i^{(\beta)} dm_i^{(\beta)} + \dots \\ &= -(S^{(\alpha)} + S^{(\beta)} + S^{(\gamma)})dT + (V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} + V^{(\gamma)})dP + \sum_{\varphi} \sum_i \mu_i^{(\varphi)} dm_i^{(\varphi)} \end{aligned}$$

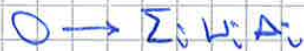
Considerando T e P costanti & ottiene:

$$dG = \sum_{\varphi} \sum_i \mu_i^{(\varphi)} dm_i^{(\varphi)}$$

Inoltre  $dG = 0$  se il SISTEMA è in EQUILIBRIO MATERIALE, mentre  $dG < 0$  in TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI.

Il POTENZIALE CHIMICO  $\mu_i = \mu_i(T, P, m_1, \dots, m_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T, P, m_j \neq i}$  è una VARIABILE INTENSIVA. Pertanto può essere espresso come FUNZIONE delle FRAZIONI MOLARI  $\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, \dots, x_{c-1})$

Si ottiene quindi che



dove  $\nu_i$  sono i COEFFICIENTI STECHIOMETRICI, negativi per i reagenti, positivi per i prodotti.

Nelle REAZIONI CHIMICHE la VARIAZIONE del NUMERO di MOLE di una sostanza è PROPORZIONALE al suo COEFFICIENTE STECHIOMETRICO  $\nu_i$ . La PROPORZIONALITÀ dipende da un fattore COSTANTE per TUTTE le SPECIE CHIMICHE della GRADO di AVANZAMENTO di REAZIONE  $\xi$ . Si ha infatti:

$$n_{i,p} - n_{i,0} = \nu_i \xi$$

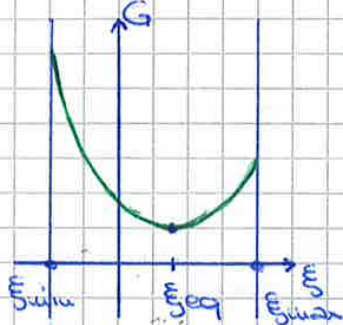
$$\Rightarrow n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

Se si considerano T e P COSTANTI, la CONDIZIONE di EQUILIBRIO prevede che G venga MINIMIZZATA, ovvero che  $dG = 0$ . Essendo G FUNZIONE della COMPOSIZIONE ( $G(n_1, \dots, n_c)$ ) essa è anche esprimibile come FUNZIONE del GRADO di AVANZAMENTO di una REAZIONE ( $G(\xi)$ ) grazie alla relazione scritta sopra.

Da grafico è infatti intuibile che  $\xi$  varia tra  $\xi_{min}$  e  $\xi_{max}$  e dove G è minima si ha  $\xi_{eq}$ . Si ha quindi:

$$n_i|_{t+\Delta t} - n_i|_t = \nu_i (\xi|_{t+\Delta t} - \xi|_t)$$

$$\Rightarrow \Delta n_i = \nu_i \Delta \xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$$



Sappiamo che:  $dG = 0 = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i d\xi$

Otteniamo quindi che:  $\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i = 0$  è la CONDIZIONE di EQUILIBRIO di REAZIONE

Se  $\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i$  è:

- MAGGIORE di ZERO  $\rightarrow$  la REAZIONE è SPOSTATA verso i REAGENTI
- UGUALE a ZERO  $\rightarrow$  la REAZIONE è in EQUILIBRIO
- MINORE di ZERO  $\rightarrow$  la REAZIONE è SPOSTATA verso i PRODOTTI

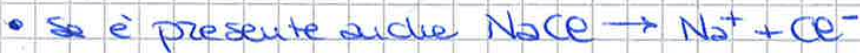
Se sono inoltre PRESENTI SPECIE IONICHE O VINCOLI STECHIOMETRICI ulteriori, la REGOLA delle FASI diventa:

$$U = C + 2 - \varphi - \tau - a \quad \text{con } a = \text{NUMERO VINCOLI ADDIZIONALI}$$

Ad esempio:



$C = 5$ ,  $\varphi = 1$ ,  $\tau = 2$ ,  $a = 1 \rightarrow m_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + m_{\text{OH}^-} = m_{\text{H}^+}$   
 $\rightarrow$  elettrolitica  
 $\Rightarrow U = 5 + 2 - 1 - 2 - 1 = 3 \rightarrow$  gradi di libertà saturati di  $P, T, pH$

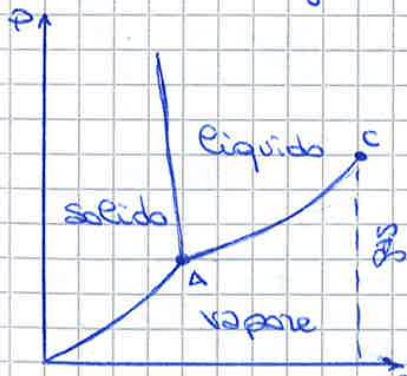


$C = 7$ ,  $\varphi = 1$ ,  $\tau = 2$ ,  $a = 2 \rightarrow$  si aggiunge  $m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Cl}^-}$   
 $\rightarrow$  vincolo stechiometrico  
 $\rightarrow$  a suo carico  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$   $\rightarrow$  non è un reagente!

$\Rightarrow U = 7 + 2 - 1 - 2 - 2 = 4 \rightarrow$  gradi di libertà saturati di  $P, T, pH, C_{\text{Na}^+}$

### Condizioni di Equilibrio in Sistemi Monocomponente

Lo STATO INTENSIVO di un SISTEMA MONOCOMPONENTE può essere rappresentato attraverso il DIAGRAMMA P-T, detto DIAGRAMMA di STATO, dove ad ogni punto corrispondono T e P definite.



Lungo le LINEE si hanno DUE FASI in EQUILIBRIO tra cui due nel punto A. Si ha UN SOLO GRADO di LIBERTÀ infatti fissata una temperatura T si ricava una sola pressione P e viceversa. Nel tratto AC ad esempio, dove si ha l'equilibrio liquido-vapore, fissata una TEMPERATURA di EBOLLIZIONE si può ricavare la rispettiva TENSIONE di VAPORE all'EQUILIBRIO.

IL PUNTO A è detto PUNTO TRIPLO. In esso SOLIDO, LIQUIDO e VAPORE sono in EQUILIBRIO

tra loro e NON si hanno GRADI di LIBERTÀ, infatti il punto triplo ha P e T DEFINITE e fisse.

Nel PUNTO C si individuano invece P e T CRITICHE per cui a temperature superiori a  $T_c$  LIQUIDO e VAPORE NON possono COESISTERE in EQUILIBRIO.

Riassumendo, abbiamo quindi due:

- in ZONA MONOFASE  $U = 2 \rightarrow P, T \rightarrow$  campieri del grafico
- in ZONA BIFASE  $U = 1 \rightarrow T \text{ (o } P) \rightarrow$  curve del grafico
- sul PUNTO TRIPLO  $U = 0 \rightarrow$  punto unico sul grafico

Questo diagramma rappresenta ad esempio il diagramma di stato dell'acqua visto come sistema monocomponente, anche se a rigore si ha:



Poiché  $\Delta_{ev} \tilde{S} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{T}$  si ottiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{T \Delta_{ev} \tilde{V}} \rightarrow \text{EQUAZIONE di CLAPYRON}$$

Per la FUSIONE invece:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T \Delta_{fus} \tilde{V}}$$

La LINEA LIQUIDO-VAPORE ha PENDENZA POSITIVA in quanto sia  $\Delta \tilde{H}$  che  $\Delta \tilde{V}$  sono POSITIVI.

La LINEA SOLIDO-LIQUIDO ha PENDENZA GENERALMENTE POSITIVA (MAO ELEVATA), tuttavia TALVOLTA è NEGATIVA. Questo accade poiché  $\Delta_{fus} \tilde{V} \ll \Delta_{ev} \tilde{V}$  (= incrementi di pendenza) e in sostanze come l'acqua avviene che il solido ha volume maggiore del liquido, quindi  $\Delta \tilde{V} < 0$  (= pendenza negativa).

Ricordiamo che  $\Delta \tilde{H}$  e  $\Delta \tilde{V}$  sono FUNZIONE di T e non anche di P in quanto si trovano sulla curva di coesistenza delle fasi dove il grado di libertà è uno solo.

Nella EVAPORAZIONE si ha:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{T \Delta_{ev} \tilde{V}} \quad \text{e} \quad \Delta_{ev} \tilde{V} = \tilde{V}_v - \tilde{V}_l \approx \tilde{V}_v = \frac{RT}{p} \quad \text{poiché } \tilde{V}_v \gg \tilde{V}_l \text{ e } p \text{ basse}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{ev} \tilde{H} \cdot p}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p dT} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{RT^2}$$

poiché  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}$  si ha:

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

$$\Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \text{se } \Delta_{ev} \tilde{H}(T) = \text{costante, allora } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{ev} \tilde{H}(T)}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(con T e P piccole)

Analogamente nella FUSIONE:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T \Delta_{fus} \tilde{V}} \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{\Delta_{fus} \tilde{V}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{\Delta_{fus} \tilde{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Sistemi allo Stato Fluido

Abbiamo visto che per un SISTEMA MONOFASE MONOCOMPONENTE ci sono solo due VARIABILI INDIPENDENTI, delle VARIABILI di STATO, da cui dipendono tutte le funzioni di stato.  
In genere le FUNZIONI di STATO sono del tipo:

$$f(P, \tilde{V}, T) = 0 \rightarrow \text{EQUAZIONE di STATO VOLUMETRICA}$$

che necessitano anche EQUAZIONI TERMICHE del tipo:

$$\tilde{H} = \tilde{H}(P, T) \quad \text{oppure} \quad \tilde{U} = \tilde{U}(\tilde{V}, T)$$

per CARATTERIZZARE il SISTEMA in modo COMPLETO.  
Tuttavia ci sono SINGOLE EQUAZIONI di STATO che CARATTERIZZANO COMPLETAMENTE il SISTEMA, come:

$$\tilde{G} = \tilde{G}(T, P) \quad \text{oppure} \quad \tilde{A} = \tilde{A}(T, P)$$

che vengono dette EQUAZIONI di STATO FONDAMENTALI.  
Infatti se conosciamo  $\tilde{G} = \tilde{G}(T, P)$  possiamo ottenere:

$$\tilde{V} = \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right)_T, \quad \tilde{S} = - \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P, \quad \tilde{H} = \tilde{G} - T \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P,$$

$$\tilde{U} = \underbrace{\tilde{G} - T \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P}_{\tilde{H}} - P \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right)_T, \quad \tilde{A} = \underbrace{\tilde{G} - T \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right)_T}_{\tilde{U}} + T \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P = \tilde{U} - \tilde{S} T$$

## Legge degli Stati Corrispondenti

Definiamo VARIABILI RIDOTTE:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \rightarrow \text{PRESSIONE RIDOTTA, dove } P_c = \text{pressione critica}$$

$$\tilde{V}_r = \frac{\tilde{V}}{V_c} \rightarrow \text{VOLUME RIDOTTO, dove } V_c = \text{volume critico}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \rightarrow \text{TEMPERATURA RIDOTTA, dove } T_c = \text{temperatura critica}$$

La LEGGE degli STATI CORRISPONDENTI afferma che TUTTI i FLUIDI SEGUONO LA STESSA EQUAZIONE di STATO VOLUMETRICA se viene espressa in COORDINATE RIDOTTE.

$$\tilde{V} = f(P_r, T_r), \quad \text{dove } f \text{ è la STESSA per TUTTI i FLUIDI}$$

Questa LEGGE costituisce una BUONA APPROSSIMAZIONE.  
Si ha quindi che:

$$\tilde{V}_r = f(P_r, T_r) \Rightarrow \frac{P_r \tilde{V}_r}{T_r} = \underbrace{f(P_r, T_r)}_{f(P, T)} \frac{P_r}{T_r}$$

## • EQUAZIONE di VAN DER WAALS

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

due  $a$  e  $b$  sono COSTANTI SPECIFICHE di ciascun GAS

Il termine  $a/\tilde{V}^2$  tiene conto delle FORZE ATTRATTIVE. La pressione esercitata dal fluido sulle pareti esterne è infatti MINORE poiché grazie alle forze attrattive le molecole springono meno verso l'esterno. La RIDUZIONE di FORZA TOTALE è PROPORZIONALE alla RIDUZIONE RELATIVA ad UNA SOLA MOLECOLA, a sua volta proporzionale alla CONCENTRAZIONE, PER LA CONCENTRAZIONE. Quindi:  $\Delta F \sim C \Rightarrow \Delta P \sim \Delta F \cdot C \sim C^2$   
 Si noti che si ha PROPORZIONALITÀ alla CONCENTRAZIONE al QUADRATO:

$$C^2 = \left(\frac{1}{\tilde{V}} N_A\right)^2$$

Il termine  $\tilde{V} - b$  mette in evidenza che il VOLUME NON TENDE a ZERO per  $P \rightarrow +\infty$ , TENDENDO a  $b$  in quanto si tiene conto del fatto che le molecole OCCUPANO uno SPAZIO.

### Stato Critico

Consideriamo l'EQUAZIONE di VAN DER WAALS dove si ha:

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

Quindi: 
$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = -\frac{RT}{(\tilde{V} - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{V}^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\tilde{V} - b)^3} - \frac{6a}{\tilde{V}^4}$$

Il PUNTO CRITICO costituisce un PUNTO di FLESSO per le ISOTERME, pertanto DERIVATA PRIMA e SECONDA a T COSTANTE sono NULLE. Da ciò ricaviamo:

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

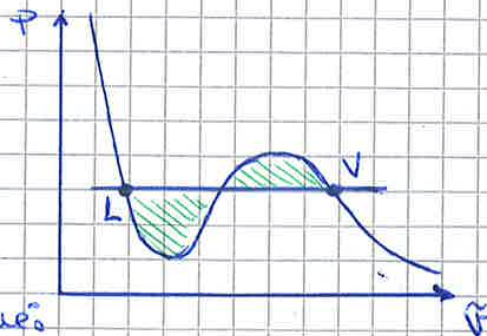
$$2) \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = 0 \Rightarrow -\frac{RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{V}_c^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^2} = \frac{2a}{\tilde{V}_c^3}$$

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

Facendo il RAPPORTO delle condizioni 2 e 3 otteniamo:

$$\frac{RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^2} \cdot \frac{(\tilde{V}_c - b)^3}{2RT_c} = \frac{2a}{\tilde{V}_c^3} \cdot \frac{\tilde{V}_c^4}{3 \cdot 6a} \Rightarrow (\tilde{V}_c - b) = \frac{2}{3} \tilde{V}_c \Rightarrow \tilde{V}_c = 3b$$

Non conoscendo la curva bifasica  
 è possibile ricavare. Occorre trovare  
 per ogni isoterma il valore di  $P$   
 tale da rendere le aree in verde  
 uguali tra loro. Se si verifica questa  
 condizione si ottengono i punti di  
 Equilibrio saturo (L) e vapore saturo (V).  
 Ciò accade poiché solo in questo caso  
 si ha equilibrio. Infatti si deve avere che:



$$\mu_L = \mu_V \text{ oppure } \tilde{G}_L = \tilde{G}_V$$

$$\text{e poiché: } G = \tilde{H} - T\tilde{S} = U - T\tilde{S} + P\tilde{V} = \tilde{A} + P\tilde{V}$$

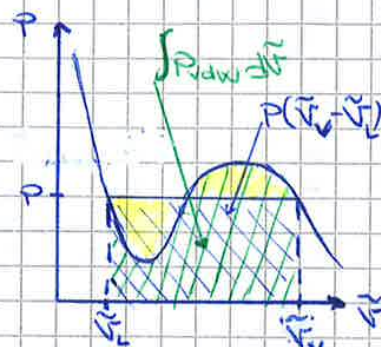
$$\Rightarrow \tilde{A}_L + P\tilde{V}_L = \tilde{A}_V + P\tilde{V}_V$$

$$\Rightarrow P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L) = -(\tilde{A}_V - \tilde{A}_L)$$

Inoltre:  $d\tilde{A} = -\sum \frac{\tilde{S}_i}{T} dT - P d\tilde{V}$  quindi:

$$\tilde{A}_V - \tilde{A}_L = \Delta\tilde{A} = \int_L^V d\tilde{A} = - \int_{\tilde{V}_L}^{\tilde{V}_V} P_{vdw} d\tilde{V}$$

$$\Rightarrow P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L) = \int_{\tilde{V}_L}^{\tilde{V}_V} P_{vdw}(\tilde{V}) d\tilde{V}$$



Risulta quindi graficamente evidente che  
 per essere uguali le aree segnate in blu e in verde, occorre  
 che le due aree evidenziate siano uguali.

### Tutti gli che app' Equazione di Van der Waals

Una PRIMA MODIFICA all'EQUAZIONE di VAN DER WAALS è stata  
 l'EQUAZIONE di REDUNG-KIKONG:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V}-b} - \frac{a}{\tilde{V}\tilde{V}(\tilde{V}+b)}$$

Successivamente venne elaborata l'EQUAZIONE di  
 SPAVE-REDUNG-KIKONG:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V}-b} - \frac{a \cdot \alpha(T, \omega)}{\tilde{V}(\tilde{V}+b)}$$

dove  $\omega = -1 - \exp\left(\frac{P_{v,2}}{P_{v,1}}\right) \Big|_{T=0,1}$  è detto FATTORE ACENTRICO  
 PITZER.

ESSE AUMENTA quanto TENO sono SFERICHE le MOLECOLE, per tanto  
 tiene conto del fatto che si genera un CAMPO NON SIMMETRICO.



Si ha:

$$\tilde{S}_\ominus = \tilde{S}_{ig}(T,0) - \tilde{S}_{ig}(T,P) = \int_0^P d\tilde{S} = - \int_0^P \left( \frac{\partial \tilde{V}_{ig}}{\partial T} \right)_P dP = \int_0^P \left( \frac{\partial \tilde{V}_{ig}}{\partial T} \right)_P dP =$$

$$\tilde{S}_\ominus = \tilde{S}_{re}(T,P) - \tilde{S}_{re}(T,0) = \int_0^P d\tilde{S} = - \int_0^P \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP$$

Quindi:

$$\tilde{S}(T,P) - \tilde{S}_{ig}(T,P) = - \int_0^P \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{V} - \tilde{V}_{ig}) dP$$

oppure con la LEGGE degli STATI CORRISPONDENTI  $\frac{\tilde{S}_{ig} - \tilde{S}}{T_c} = f(T_r, P_r)$

Se vogliamo valutare la DIFFERENZA di ENALPIA tra due STATI REALI quindi:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_2(T,P) - \tilde{H}_1(T,P) &= \tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) \rightarrow \text{scostamento } (T_2, P_2) \\ &+ \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) \rightarrow \Delta \tilde{H}_{ig} \\ &+ \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{H}(T_1, P_1) \rightarrow \text{scostamento } (T_1, P_1) \end{aligned}$$

Si ha che:  $\Delta \tilde{H}_{ig} = \tilde{H}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1, P_1) = \tilde{H}_{ig}(T_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1)$  poiché non dipende dalle pressioni e

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{H}_{ig} &= \tilde{H}_{ig}(T_2) - \tilde{H}_{ig}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p,ig} dT \quad \text{quando il gas è ideale} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p^* dT \quad \text{valido sempre se a P basse} \end{aligned}$$

La DIFFERENZA di ENTROPIA tra due STATI REALI sarà:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_2(T,P) - \tilde{S}_1(T,P) &= \tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) \rightarrow \text{scostamento } (T_2, P_2) \\ &+ \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) \rightarrow \Delta \tilde{S}_{ig} \\ &+ \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) - \tilde{S}(T_1, P_1) \rightarrow \text{scostamento } (T_1, P_1) \end{aligned}$$

dove:

$$\Delta \tilde{S}_{ig} = \tilde{S}_{ig}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ig}(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p^* \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

in quanto  $d\tilde{S}_{ig} = \frac{\tilde{C}_p}{T} dT - \left( \frac{\partial \tilde{V}_{ig}}{\partial T} \right)_P dP = \frac{\tilde{C}_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP$

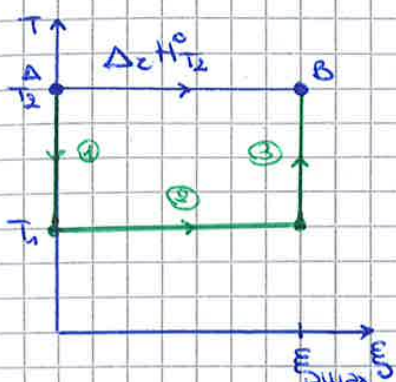
## Entalpia di Formazione Standard ( $\Delta_f H^\circ_T$ )

Si definisce ENTALPIA di FORMAZIONE STANDARD ( $\Delta_f H^\circ_T$ ) l'ENTALPIA di REAZIONE STANDARD della REAZIONE di FORMAZIONE di una SINGOLA MOLE di una sostanza a PARTIRE dagli ELEMENTI nella loro fase di riferimento.

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{T,i} \quad (\Delta_f \tilde{H}^\circ_{298K,i} = \tilde{H}^\circ_{298K,i})$$

## Legge di Kirchhoff

Vogliamo conoscere l'ENTALPIA di REAZIONE STANDARD a TEMPERATURA COSTANTE  $T_2$ . Utilizziamo un cammino termodinamico diverso:



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{T_2} &= \sum_i \nu_i \tilde{H}^\circ_{T_2,i} = \sum_i \nu_i \left( \tilde{H}^\circ_{T_1,i} + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,i}^\circ dT \right) = \\ &= \sum_i \nu_i \tilde{H}^\circ_{T_1,i} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum_i \nu_i c_{p,i}^\circ) dT = \\ &= \Delta_r \tilde{H}^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r c_p^\circ) dT = \\ &= \Delta_r \tilde{H}^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,prod}^\circ dT + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,reat}^\circ dT \end{aligned}$$

Notiamo infatti che ciò che abbiamo ricavato algebricamente coincide con la somma dei contributi del cammino termodinamico in

verde. Ovvero:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{T_2} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \\ &= \int_{T_1}^{T_2} c_{p,reat}^\circ dT + \Delta_r \tilde{H}^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,prod}^\circ dT \end{aligned}$$

## Entropia Convenzionale e Terzo Principio della Termodinamica

L'ENTROPIA delle REAZIONI CHIMICHE NON È MISURABILE a differenza dei  $\Delta H$ , ma sappiamo che

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Tuttavia le REAZIONI CHIMICHE sono PROCESSI IRRVERSIBILI, pertanto è necessario introdurre una SCALA CONVENZIONALE:

$$S^\circ_{0K} = 0 \quad \text{per gli ELEMENTI}$$

Per definire  $\Delta S$  si ricorre al TERZO PRINCIPIO della TERMODINAMICA: la VARIAZIONE di ENTROPIA di una qualsiasi TRASFORMAZIONE ISOTERMA che coinvolge solo SOSTANZE in EQUILIBRIO INTERNO TENDE a 0 per una TEMPERATURA che TENDE a 0 K.

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

Notiamo che:  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \quad p^\circ, T=0K$

$$\Delta_r S^\circ_{0K} = \underbrace{S^\circ_{0K, H_2O}}_{=0} + \underbrace{S^\circ_{0K, H_2}}_{\text{per definizione}} + \underbrace{S^\circ_{0K, O_2}}_{\text{per definizione}}$$

per terzo principio

### Equilibrio di Reazione in Miscele di Gas Ideali

In una GENERICA REAZIONE si ha  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow 0$  da cui si ottiene:

$$m_i = m_{i,0} + \nu_i \xi \quad \text{dove } \xi \text{ è detto GRADO di AVANZAMENTO}$$

Quindi:  $\frac{dG}{d\xi} = 0 = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G$ , e invece  $\Delta_r G > 0$  la reazione è spostata verso i reagenti, e  $\Delta_r G < 0$  verso i prodotti

### Potenziale Chimico di un Gas Ideale Puro

Per un GAS IDEALE PURO si ha che  $\mu = \tilde{G}$ , quindi

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

A TEMPERATURA T COSTANTE si ha:

$$\tilde{G}(P_2, T) - \tilde{G}(P_1, T) = \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (T = \text{cost})$$

quindi:

$$\mu(P, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{dove } P^\circ = 1 \text{ bar}$$

### Potenziale Chimico per una Miscela di Gas Ideali

Per una MISCELA di GAS IDEALI vale l'EQUAZIONE di STATO:

$$p_i V = n_i RT \quad \text{dove } p_i = \text{pressione parziale}$$

Partanto si ottiene che:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i(p_i, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^\circ}$$

dove  $\mu_i^\circ(T)$  è da considerarsi allo STATO STANDARD, ovvero come gas puro a  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  e temperatura T d'interesse.

### Equilibrio di Reazione per un Gas Ideale

Consideriamo una GENERICA REAZIONE:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , la CONDIZIONE di EQUILIBRIO implica che:

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

$$\Rightarrow c\mu_{T,C}^\circ + cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + d\mu_{T,D}^\circ + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - a\mu_{T,A}^\circ - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - b\mu_{T,B}^\circ - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ} = 0$$

Poiché  $\sum_i \nu_i \mu_{T,i}^\circ = \Delta_r G_T^\circ$  si ottiene che:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= -RT \left( c \ln \frac{P_C}{P^\circ} + d \ln \frac{P_D}{P^\circ} - a \ln \frac{P_A}{P^\circ} - b \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right) = \\ &= -RT \ln \left( \frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b} \right) = -RT \ln K_p \end{aligned}$$

$$\text{Insomma: } \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_{T,i}^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = 0$$

## Dipendenza della Costante di Equilibrio dalla Temperatura

Abbiamo ottenuto che:  $\ln K_p^\circ(T) = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$

Ricaviamo pertanto l'ANDAMENTO di  $K_p^\circ$  al VARIARE di  $T$ :

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p^\circ}{dT} &= - \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) = \\ &= - \left( \frac{d}{dT} \Delta_r G^\circ(T) \right) \frac{1}{RT} - \Delta_r G^\circ(T) \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{RT} \right) \end{aligned}$$

dove  $\frac{d}{dT} \Delta_r G^\circ(T) = \frac{d}{dT} \sum_i \nu_i \tilde{G}_i^\circ(T) = \sum_i \nu_i \frac{d\tilde{G}_i^\circ(T)}{dT} =$

$$\begin{aligned} \rightarrow &= \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial \tilde{G}_i^\circ(T, P)}{\partial T} \right)_{P=P^\circ} = \sum_i \nu_i (-\tilde{S}_i^\circ(T, P^\circ)) = \\ &= - \sum_i \nu_i \tilde{S}_i^\circ(T) = - \Delta_r S^\circ(T) \end{aligned}$$

quindi:

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{1}{RT} \Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r G^\circ(T) \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{RT} \right) =$$

$$= \frac{1}{RT} \Delta_r S^\circ(T) - (\Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)) \left( - \frac{1}{RT^2} \right) =$$

$$= \frac{T \Delta_r S^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)}{RT^2} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

Si ottiene così l'EQUAZIONE di VAN'T HOFF:  $\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

Da cui:

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

$$\Rightarrow \int_{K_p^\circ(T_1)}^{K_p^\circ(T_2)} d \ln K_p^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT$$

In questo modo possiamo VALUTARE  $K_p^\circ$  a QUALSIASI TEMPERATURA se sono NOTE  $K_p^\circ(T_1)$  e  $\Delta_r H^\circ(T)$ .

## Calcolo dell'Equilibrio di Reazione in Gas Ideali

Abbiamo visto che se  $\Delta_r G^\circ > 0$  la reazione non favorisce la formazione dei prodotti, mentre se  $\Delta_r G^\circ < 0$  o scarsamente positivo può rendere possibile la formazione di prodotti. Tuttavia ha rilevanza anche la velocità di reazione, soprattutto se gli stessi reagenti possono dare diverse reazioni con diversi prodotti.

La composizione di una miscela di gas ideali è funzione di  $T, P$  e della composizione iniziale, ovvero prima che vi siano reazioni. La composizione all'equilibrio è legata alla composizione iniziale dal grado di avanzamento della reazione ( $\xi$ ), pertanto lo scopo del calcolo dell'equilibrio di reazione di una miscela di gas ideali è ricavare  $\xi$ .

Si procede nel modo seguente:

- si valuta  $K_p(T)$  usando  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_p(T)$
- si esprime  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$  con  $i = 1, \dots, C$ , quindi  $n_{tot} = \sum_i n_{i,0} + (\sum_i \nu_i) \xi$
- si esprime  $x_i = (n_i / n_{tot}) = (n_{i,0} + \nu_i \xi) / (\sum_i n_{i,0} + (\sum_i \nu_i) \xi)$
- si ha:  $K_p(T) = \prod_i \left( \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \left( \frac{n_{i,0} + \nu_i \xi}{\sum_i n_{i,0} + (\sum_i \nu_i) \xi} \right)^{\nu_i} \right)$  da cui si ricava  $\xi$
- sostituendo  $\xi$  in  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$  si ottengono i numeri di moli all'equilibrio di tutti i componenti.

Inoltre si ha che per  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_p = \left( \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b} \right)_{eq} \quad \text{mentre} \quad Q_p = \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b} \rightarrow \text{QUOZIENTE di REAZIONE}$$

Se  $Q_p < K_p \Rightarrow \xi > 0 \Rightarrow$  REAZIONE VERSO I PRODOTTI  
 Se  $Q_p > K_p \Rightarrow \xi < 0 \Rightarrow$  REAZIONE VERSO I REAGENTI

## Spostamenti di Equilibrio nelle Reazioni tra Gas Ideali

- EFFETTO della PRESSIONE



$$K_x = \frac{x_c^c + x_d^d}{x_a^a + x_b^b} = \frac{K_p}{P^{\sum \nu_i}} \quad \text{dove } \sum \nu_i = c + d - a - b$$

Notando che se  $\sum \nu_i > 0$  allora  $K_x$  DIMINUISCE all'AUUMENTARE della PRESSIONE.

Pertanto un AUMENTO di PRESSIONE determina:

- l'AUMENTO di FRAZIONE MOLARE di PRODOTTI se  $\sum \nu_i < 0 \Rightarrow \Delta V < 0$
  - la DIMINUIZIONE di FRAZIONE MOLARE di PRODOTTI se  $\sum \nu_i > 0 \Rightarrow \Delta V > 0$
- Risulta quindi sfavorita la reazione che porta alla somma di coefficienti stechiometrici maggiore.

- EFFETTO dell'ADDIZIONE di un INERTE

L'AGGIUNTA dell'INERTE determina una DIMINUIZIONE delle pressioni parziali dei GAS che REAGISCONO, pertanto AUMENTA la CONVERSIONE. Tuttavia se c'è ADDIZIONE e' ISOCORA e' INERTE NON INFLUENZA l'EQUILIBRIO

## Comportamento delle Miscele

Le PROPRIETÀ delle MISCELE hanno e' andamento delle FUNZIONI OMOGENEE.

Si definisce  $f(x_1, \dots, x_k)$  una FUNZIONE OMOGENEA di GRADO  $q$  se per QUALSIASI  $\lambda \geq 0$  vale:

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^q \cdot f(x_1, \dots, x_k)$$

Consideriamo un sistema I a  $P$  e  $T$  NOTE e FISSE. Esso è definito da  $m_1, \dots, m_c$ . Pertanto una sua FUNZIONE di STATO, come l'energia interna, DIPENDE da  $m_1, \dots, m_c$ , ovvero

$$U_I = f(m_1, \dots, m_c)$$

Consideriamo un sistema II a STESSE  $P$  e  $T$  che è  $\lambda$ -volte più grande. Esso è definito da  $\lambda m_1, \dots, \lambda m_c$  e:

$$U_{II} = f(\lambda m_1, \dots, \lambda m_c) = \lambda^q U_I$$

Pertanto si ha che:  $f(\lambda m_1, \dots, \lambda m_c) = \lambda^q \cdot f(m_1, \dots, m_c)$

Quindi l'energia interna, o più in generale QUALSIASI PROPRIETÀ ESTENSIVA, è una FUNZIONE OMOGENEA di GRADO UNO RISPETTO alle  $T$ OU.

Si ha poi che:  $\tilde{U}_I = f(m_1, \dots, m_c)$ ,  $\tilde{U}_{II} = f(\lambda m_1, \dots, \lambda m_c) = \tilde{U}_I$  in quanto, essendo molele di  $\lambda$  volte della composizione (rapporti).  
Pertanto:  $f(\lambda m_1, \dots, \lambda m_c) = \lambda^0 \cdot f(m_1, \dots, m_c)$

Quindi l'energia interna molele, o più in generale QUALSIASI PROPRIETÀ INTENSIVA, è una FUNZIONE OMOGENEA di GRADO ZERO RISPETTO alle  $T$ OU.

Per le FUNZIONI OMOGENEE di PRIMO GRADO, ovvero per cui si ha:

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda f(x_1, \dots, x_k) \quad \lambda \geq 0$$

vale il TEOREMA di EUERO:

$$f(x_1, \dots, x_k) = \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f(x_1, \dots, x_k)}{\partial x_i}$$

Inoltre si ha che:  $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda f(x_1, \dots, x_k)$ , derivando per  $\lambda$  (ovvero  $\partial/\partial \lambda$ ) entrambi i membri si ottiene:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial \lambda} &= \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_1)} \frac{d(\lambda x_1)}{d\lambda} + \dots + \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_k)} \frac{d(\lambda x_k)}{d\lambda} \\ &= \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_1)} \frac{d(\lambda x_1)}{d\lambda} + \dots + \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_k)} \frac{d(\lambda x_k)}{d\lambda} \\ &= x_1 \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_1)} + \dots + x_k \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_k)} \end{aligned}$$

$$\bullet \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda \cdot f(x_1, \dots, x_k)) = f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\text{Da cui imparando } \lambda=1: f(x_1, \dots, x_k) = x_1 \frac{\partial f(x_1, \dots, x_k)}{\partial x_1} + \dots + x_k \frac{\partial f(x_1, \dots, x_k)}{\partial x_k}$$

→ Teorema di EUERO

## Altre Quantità Parziali Ricordi

Come GRANDEZZA ESTENSIVA può essere definita come PARZIALE RICORDARE.

Si ha in particolare:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} = \mu_i$$

Inoltre se ha due:

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

A partire da questa relazione possiamo collegare tra loro le varie grandezze parziali ricordando che:

$$G = H - TS, \text{ quindi derivando rispetto a } n_i$$

$$\frac{\partial G(P, T, n_1, \dots, n_c)}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (H(P, T, n_1, \dots, n_c) - TS(P, T, n_1, \dots, n_c))$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} = \frac{\partial}{\partial n_i} H(P, T, n_1, \dots, n_c) - T \frac{\partial}{\partial n_i} S(P, T, n_1, \dots, n_c)$$

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

Se invece derivo rispetto a  $n_i$   $\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, n_k}$

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

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G(P, T, n_1, \dots, n_c)}{\partial n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} \right)_{P, n_k} = - \bar{S}_i$$

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

Possiamo quindi esprimere tutte le GRANDEZZE ESTENSIVE in FUNZIONE del POTENZIALE CHIMICO.

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

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

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

Esprimendo quindi  $G(\mu_1, m_1, \dots, \mu_c, m_c)$  si ottiene:

$$dG = \sum_{i=1}^c d(m_i \mu_i) = \sum_{i=1}^c (m_i d\mu_i + \mu_i dm_i) = \sum_{i=1}^c m_i d\mu_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dm_i$$

Poiché i due termini ottenuti devono coincidere, occorre che

$$\sum_{i=1}^c m_i d\mu_i = 0 \rightarrow \text{EQUAZIONE di GIBBS-DUHEM}$$

Analogamente per tutte le grandezze estensive ( $\sum_{i=1}^c m_i d\bar{G}_i = 0$ )  
per  $\bar{G}_i$

Miscela Ideale  $\rightarrow$  modello per MISCELE di LIQUIDI o SOLI

Una MISCELA è IDEALE se è COMPOSTA da MOLECOLE con SIMILI DIMENSIONI e FORTE, ma anche con SIMILI INTERAZIONI tra loro. All'interno di una MISCELA IDEALE, ogni COMPONENTE ha POTENZIALE CHIMICO:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i$$

Lo STATO STANDARD della MISCELA IDEALE è tale per cui si ha il COMPONENTE i PURO nel suo STATO di AGGREGAZIONE a  $P$  e  $T$  della miscela.

Poiché le MOLECOLE hanno STESSE DIMENSIONI e FORTE si ha che  $\Delta_{mix} V = 0$ , mentre le STESSE INTERAZIONI implicano che  $\Delta_{mix} U = 0$ . Notiamo quindi che:

$$\mu_i(T, P, m_1, \dots, m_c) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln x_i = \tilde{G}_i^*(P, T) + RT \ln \frac{m_i}{m_{tot}}$$

Pertanto il potenziale chimico varia tra  $-\infty$ , a cui tende per  $x_i \rightarrow 0$ , e  $\tilde{G}_i^* = \mu_i^0$ , a cui tende per  $x_i \rightarrow 1$ .

Proprietà Termodinamiche per Miscela Ideale

Si ha che:

$$\Delta_{mix} G = \sum_{i=1}^c m_i (\bar{G}_i - \tilde{G}_i^*) = \sum_{i=1}^c m_i (RT \ln x_i)$$

$$\text{in quanto } \bar{G}_i = \tilde{G}_i^* + RT \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} G = RT \sum_{i=1}^c m_i \ln x_i$$

Quantità SETIPRE NEGATIVA poiché  $x_i < 1$ , pertanto possiamo affermare che lo STATO MISCELATO è PIÙ STABILE di quello SEGREGATO che tende a MISCELARSÌ SPONTANEAMENTE

$$\Delta_{mix} S = \sum_{i=1}^c m_i (\bar{S}_i - \tilde{S}_i^*), \text{ ma poiché:}$$

$$\bar{S}_i = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, m_i} = - \left( \frac{\partial \tilde{G}_i^*}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i = - \tilde{S}_i^* - R \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta_{mix} S = \sum_{i=1}^c m_i (-R \ln x_i) = -R \sum_{i=1}^c m_i \ln x_i$$

Quantità SETIPRE POSITIVA



Quindi otteniamo:

$$\pi = \frac{1}{RT} \int_{P_{v,i}}^P \tilde{V}_{L,i}^* dP \quad \text{NO a BASSE PRESSIONI}$$

Da cui:

$$P x_{v,i} = P_{v,i}(T) x_{L,i} e^{\frac{1}{RT} \int_{P_{v,i}}^P \tilde{V}_{L,i}^* dP}$$

FATTORE di POYNTING = 1 se  $P < 10 \text{ bar}$

$\Rightarrow P x_{v,i} = P_{v,i}(T) x_{L,i} \rightarrow$  **LEGGE di RAULT**

Pertanto a BASSE PRESSIONI l'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE si riduce alla LEGGE di RAULT in quanto il FATTORE CORRETTIVO di POYNTING è pari a 1.

Per un SISTEMA BICOMPONENTE LIQUIDO-VAPORE si ha che:

$$U = C + f - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

$$\begin{cases} P y_1 = P_{v1}(T) x_1 \\ P y_2 = P_{v2}(T) x_2 \end{cases} \quad \begin{cases} x_1 + x_2 = 1 \quad (= \text{frattori di vapore}) \\ y_1 + y_2 = 1 \quad (= \text{frattori di liquido}) \end{cases}$$

Pertanto:

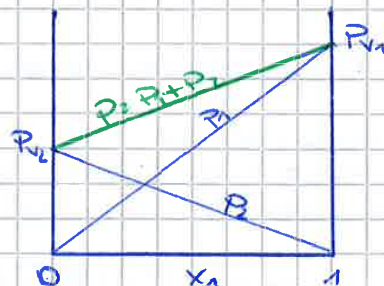
- Noti  $P, T$ :
  - calcolo  $P_{v1}(T)$  e  $P_{v2}(T)$
  - risolvo il sistema:

$$P(y_1 + y_2) = P_{v1} x_1 + P_{v2} x_2 \Rightarrow P = P_{v1} x_1 + P_{v2} (1 - x_2)$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{P - P_{v2}}{P_{v1} - P_{v2}}, \quad y_1 = \frac{P_{v1}}{P} \frac{P - P_{v2}}{P_{v1} - P_{v2}}$$

- Noti  $T, x_1$ :
  - calcolo  $P_{v1}(T), P_{v2}(T)$
  - risolvo il sistema:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{v1} x_1 & y_1 &= P_1 / P \\ P_2 &= P_{v2} x_2 & y_2 &= P_2 / P \\ \hline P &= P_1 + P_2 \end{aligned}$$



**Soluzioni Idealmente Diluite**  $\rightarrow$  modello per soluzioni di GAS o SOLUTI in LIQUIDI

In una soluzione IDEALMENTE DILUITA le MOLECOLE di SOLUTO hanno INTERAZIONI SOLO con le MOLECOLE di SOLVENTE perché si trovano a DILUIZIONE INFINITA.  
Per il SOLVENTE si ha:

$$\mu_A(P, T, x_A) = \mu_A^\circ(P, T) + RT \ln x_A$$

dove lo STATO STANDARD del SOLVENTE è tale per cui il SOLVENTE è PURO e a  $P, T$  della miscela.

## Soluzioni Non Ideali ed Equilibri

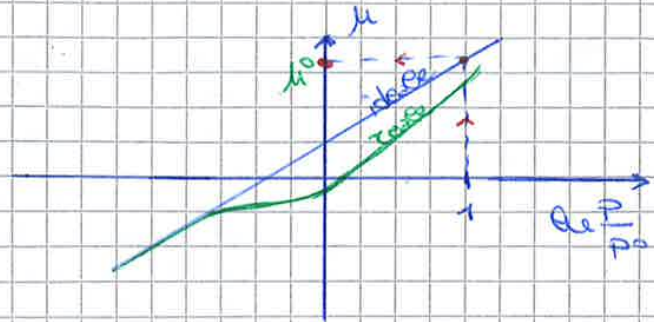
### Miscela di Gas Non Ideali

Per un GAS IDEALE si ha:

$$\mu(T, P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

Per un GAS REALE si ha:

$$\mu(T, P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{f(T, P)}{P^{\circ}}$$



dove si considera come stato standard il gas puro a  $P^{\circ}, T$  della miscela e proprietà estrapolate da un gas ideale.

Si indica con  $f$  la FUGACITÀ e  $\lim_{P \rightarrow 0} f = P$  in modo che per pressioni basse si abbia il caso ideale.

Consideriamo che:

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial P}\right)_T = \tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} (\mu^{\circ}(T) + RT \ln f(P, T) - RT \ln P^{\circ})\right)_T$$

$$\Rightarrow \tilde{V} = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{\tilde{V}(P, T)}{RT}$$

$$\Rightarrow \int_{f(P_1, T)}^{f(P_2, T)} d \ln f(P, T) = \int_{P_1(T=const)}^{P_2} \frac{1}{RT} \tilde{V}(P, T) dP$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}(P, T) dP$$

Pertanto conoscendo l'EQUAZIONE di STATO VOLUMETRICA è possibile VALUTARE  $f_2/f_1$

Per il GAS IDEALE:

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}^{(ig)}}{\partial P}\right)_T = \tilde{V}^{(ig)} = \left(\frac{\partial \mu^{(ig)}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} (\mu^{\circ}(T) + RT \ln P - RT \ln P^{\circ})\right)_T$$

$$\Rightarrow \tilde{V}^{(ig)} = RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}^{(ig)} dP$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

Per sottrazione tra i due risultati si ottiene:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \left(\tilde{V}(P, T) - \frac{RT}{P}\right) dP$$

Applicando questa equazione quando  $\lim_{P_1 \rightarrow 0} f_1 = P_1$  si ha:

$$\ln \frac{f_2}{P_2} = \frac{1}{RT} \int_{P^{\circ}}^{P_2} \left(\tilde{V} - \frac{RT}{P}\right) dP \quad \text{da cui calcolare direttamente } f \text{ e non il rapporto}$$

Consideriamo  $\mu_i = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln \gamma_i x_i$  con  $x_i \rightarrow 1$ , otteniamo:

$$\mu_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \Rightarrow \gamma_i x_i \rightarrow 1 \text{ per } x_i \rightarrow 1$$

Quero, ad esempio, in una miscela binaria le componenti i si comporta come IDEALE quando  $x_i \rightarrow 1$  infatti:

$$\begin{matrix} a_i \rightarrow x_i \\ x_i \rightarrow 1 \end{matrix}$$

Se consideriamo una MISCELA IDEALE si ha:

$$G^{(i)} = \sum_i m_i \mu_i^{(i)} = \sum_i m_i (\mu_i^\circ + RT \ln x_i)$$

Mentre per una MISCELA REALE si ha:

$$G = \sum_i m_i \mu_i = \sum_i m_i (\mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i)$$

Pertanto  $G^E = G - G^{(i)} = RT \sum_i m_i \ln \gamma_i \rightarrow$  ENERGIA LIBERA di Gibbs in ECCESSO

$$\begin{aligned} \text{Ricordiamo che: } \Delta_{\text{mix}} G^{(i)} &= G^{(i)} - G^* = \\ &= \sum_i m_i (\mu_i^\circ + RT \ln x_i) - \sum_i m_i \mu_i^\circ = \\ &= RT \sum_i m_i \ln x_i \end{aligned}$$

$$\text{Mentre: } \Delta_{\text{mix}} G = G - G^* = G^{(i)} + G^E - G^* = G^E + \Delta_{\text{mix}} G^{(i)}$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}}$$

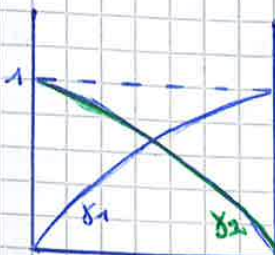
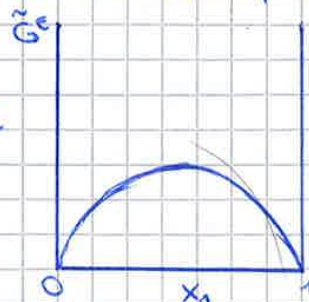
Pertanto conoscendo  $G^E$  si può ricavare  $\gamma_i$  (= COEFFICIENTE di ATTIVITA') grazie a dei MODELLI CORRELATIVI che esprimono  $G^E$  come FUNZIONE delle PRESSIONI PARZIALI e della COMPOSIZIONE del sistema.

Il modello correlativo più semplice è quello di MARGUES per cui:

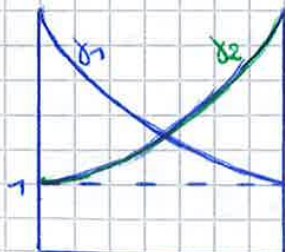
$$\tilde{G}^E = A(1-x_1)x_1 = A x_1 x_2$$

Esso è applicabile in SISTEMI BICOMPONENTI dove l'addimento di  $\tilde{G}^E$  è SIMMETRICO. L'UNICO PARAMETRO EMPIRICO che occorre conoscere è A e si ricava che:

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{Ax_2}{RT}\right), \quad \gamma_2 = \exp\left(\frac{Ax_1}{RT}\right)$$



$A < 0$ .  
DEVIAZIONI NEGATIVE  
dall'IDEALITA'



$A > 0$ .  
DEVIAZIONI POSITIVE  
dall'IDEALITA'

Se il parametro A è positivo si parla di DEVIAZIONI POSITIVE dall'IDEALITA', viceversa se è negativo di DEVIAZIONI NEGATIVE dall'IDEALITA'.

$$(\mu_{Li}^o(P) - \mu_{Li}^o(P_{Li}(T))) + RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^*}$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_{Li}^o(P) - \mu_{Li}^o(P_{Li}(T))}{RT} + \ln a_i = \ln \frac{f_i}{f_i^*}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{RT} \int_{P_{Li}(T)}^P \tilde{V}_L^* dP + \ln a_i = \ln \frac{f_i(P,T,y)}{f_i^*(P_{Li}(T),T)}$$

$$\Rightarrow f_i(P,T,y) = a_i(P,T,x) \cdot f_i^*(P_{Li}(T),T) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_{Li}(T)}^P \tilde{V}_L^* dP\right)$$

A BASSE PRESSIONI IL VAPORE SI COMPORTA COME IDEALE mentre la FASE LIQUIDA NON SI COMPORTA COME UNA MISCELA IDEALE, pertanto:

- Poynting  $(= \exp \int_{P_{Li}(T)}^P \tilde{V}_L^* dP) \rightarrow 1$
- $f_i^*(P_{Li}) \rightarrow P_{Li}$
- $f_i(P,T,y) \rightarrow P_i = P y_i$

$$\Rightarrow P y_i = y_i x_i P_{Li}(T) \text{ dove } y_i \text{ trascurabile}$$

$\rightarrow$  CONDIZIONE di EQUILIBRIO VAPORE IDEALE - LIQUIDO (liquid)

### Sistemi liquido-vapore Ideali Bicomponenti

In un SISTEMA BICOMPONENTE LIQUIDO-VAPORE IDEALE si ha:

$$P y_1 = x_1 P_{v1}(T), \quad P y_2 = x_2 P_{v2}(T), \quad x_1 + x_2 = 1, \quad y_1 + y_2 = 1$$

Se consideriamo il SISTEMA a T COSTANTE, abbiamo due  $P_{v1}(T)$  e  $P_{v2}(T)$  sono FISSI, pertanto:

$$P y_1 = P_{v1} x_1$$

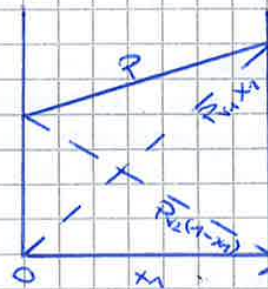
$$P(1-y_1) = P_{v2}(1-x_1)$$

$$P = P_{v1} x_1 + P_{v2}(1-x_1)$$

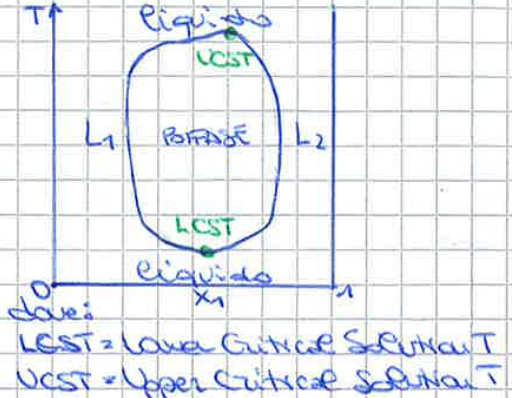
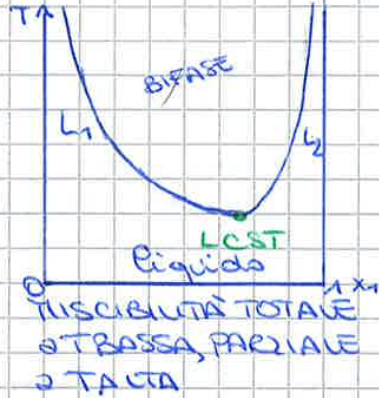
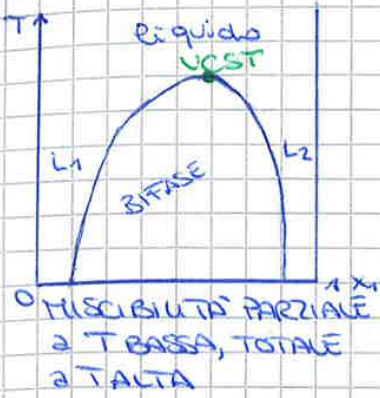
$$\Rightarrow P = (P_{v1} - P_{v2}) x_1 + P_{v2} \rightarrow P(x_1)$$

Poiché  $x_1 = \frac{P y_1}{P_{v1}}$  si ottiene:  $P = (P_{v1} - P_{v2}) \frac{P}{P_{v1}} y_1 + P_{v2}$

$$\Rightarrow P = \frac{P_{v1} P_{v2}}{P_{v1} - (P_{v1} - P_{v2}) y_1} \rightarrow P(y_1)$$

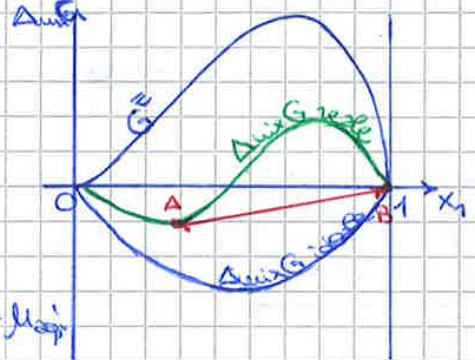


Al aumentando P a temperatura costante partendo dal vapore si attraversa la curva del vapore dove si forma la prima goccia di liquido e poi si attraversa la curva del liquido dove si forma l'ultima goccia di liquido scoppiando totalmente il vapore.



L'EFFETTO DELLA TEMPERATURA È SEMPRE DETERMINANTE PER L'EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO, MENTRE QUELLO DELLA PRESSIONE È TRASCURABILE.

La presenza di LACUNE di MISCIBILITÀ è dovuta a  $\Delta u_{mix} G^E$  che, in caso di FORTE DEVIAZIONI POSITIVE dall'IDEALITÀ, può essere POSITIVO a causa di un ELEVATO  $G^E$ . Nell'esempio a lato la miscela non è stabile tra A e B, ovvero con  $x_1 < x_1 < x_2$ .



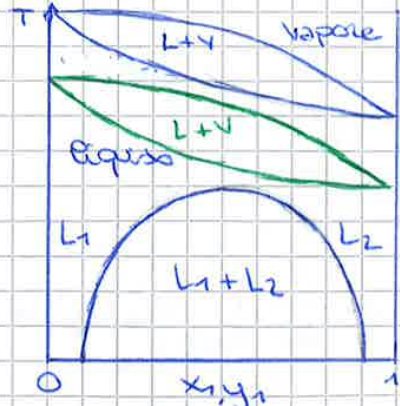
Supponiamo di avere una miscela di olio e acqua all'equilibrio. Si ha:  $\mu_{O,i} = \mu_{Aq,i}$   
ovvero:

$$\mu_i(T, P) + RT \ln y_{O,i} x_{O,i} = \mu_i(T, P) + RT \ln y_{Aq,i} x_{Aq,i}$$

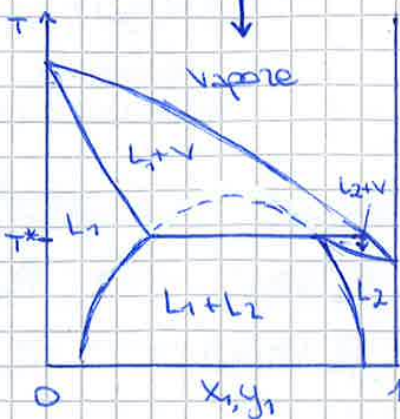
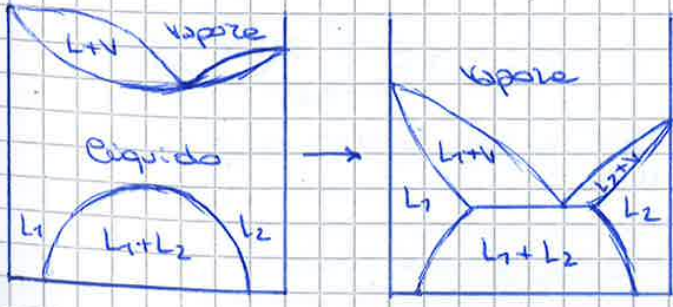
$$\Rightarrow y_{O,i} x_{O,i} = y_{Aq,i} x_{Aq,i} \text{ dove } y_{Aq,i}(T, x_{Aq,i}) \text{ e } y_{O,i}(T, x_{O,i})$$

Consideriamo un EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPORE.

Diminuendo P l'equilibrio LIQUIDO-VAPORE VARIA mentre quello LIQUIDO-LIQUIDO resta INVARIATO poiché NON RISENTE dell'EFFETTO di P. Continuando a diminuire P gli equilibri INTERFERISCONO tra loro. Si individuano così  $T^*$  a cui si ha coesistenza tra  $L_1, L_2$  e vapore.



Se si ha la presenza di un AZEOTROPO si ottengono i seguenti profici:



Pertanto se l'assorbimento è:

• SENZA SOLUTI:  $P_A' = P_A(T)$

• CON I SOLUTI:  $P_A = y_A x_A P_A(T)$

$\Rightarrow \Delta P_A = P_A' - P_A = P_A (1 - y_A x_A)$

La presenza di soluti determina un **ABBASSAMENTO** di **PRESSIONE** a partire dal quale è possibile calcolare  $y_A$ .

Vorremmo però conoscere anche il **COEFFICIENTE** di **ATTIVITÀ** del soluto B ( $y_B$ ) a partire da  $y_A$ .

Ricordiamo che, per l'**EQUAZIONE** di **GIBBS-DIHEM** a **T** e **P** costanti, si ha:

$\sum_i n_i d\mu_i = 0$  e detto A = solvente, B = soluto

$\Rightarrow n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \Rightarrow x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$

Poiché  $\mu_A = \mu_A^0(T, P) + RT \ln y_A x_A$ , differenziando otteniamo:

$d\mu_A = RT d \ln y_A x_A = RT d \ln y_A + RT d \ln x_A$

Allo stesso modo, essendo  $\mu_B = \mu_B^0(T, P) + RT \ln y_B x_B$ , si ha:

$d\mu_B = RT d \ln y_B + RT d \ln x_B$

Sostituendo nell'equazione di partenza:

$x_A d \ln y_A + x_A d \ln x_A + x_B d \ln y_B + x_B d \ln x_B = 0$

Poiché  $d \ln x_A = \frac{dx_A}{x_A}$  e quindi  $d \ln x_B = \frac{dx_B}{x_B}$ :

$x_A d \ln y_A + x_B d \ln y_B + dx_A + dx_B = x_A d \ln y_A + x_B d \ln y_B + d(x_A + x_B) = 0$

$\Rightarrow x_A d \ln y_A + x_B d \ln y_B = 0 \Rightarrow x_A d \ln y_A + (1 - x_A) d \ln y_B = 0$

$\Rightarrow d \ln y_B = - \frac{x_A}{1 - x_A} d \ln y_A(x_A) = - \frac{x_A}{1 - x_A} \frac{d \ln y_A(x_A)}{dx_A} dx_A$

$\Rightarrow \int_{\ln y_B | x_A=1}^{\ln y_B | x_A=x_A^*} d \ln y_B = - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A^*} \frac{x_A}{1 - x_A} \frac{d \ln y_A(x_A)}{dx_A} dx_A$

Per **CONVENZIONE** **ASIMMETRICA**:  $y_B |_{x_A \rightarrow 1} \rightarrow 1 \Rightarrow \ln y_B = 0$ , quindi

$\int_{\ln y_B=0}^{\ln y_B(x_A^*)} d \ln y_B = \ln y_B(x_A^*) = - \int_{x_A^*}^1 \frac{x_A}{1 - x_A} \frac{d \ln y_A(x_A)}{dx_A} dx_A$

In questo modo quindi, conoscendo  $y_A(x_A)$ , procedendo per integrazione è possibile ricavare  $y_B$  avendo un sistema costituito dal solo solvente A e soluto B a pressione e temperatura costante.

$$\Rightarrow \mu_A^*(P+\pi, T) - \mu_A^*(P, T) = -RT \phi_A x_A = \int_P^{P+\pi} \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_T dP =$$

$$= \int_P^{P+\pi} \tilde{V}_A dP \approx \tilde{V}_A (P+\pi - P) = \tilde{V}_A \pi$$

$$\Rightarrow \pi = - \frac{RT}{\tilde{V}_A} \phi_A x_A \quad \leftarrow \text{DA SAPERE}$$

Tale relazione è valida per soluzioni NON IDEALMENTE DILUTE o in PRESENZA di ELETTROLITI.

Si noti che è l'EQUILIBRIO del SOLUENTE che DETERMINA la PRESSIONE OSMOTICA, tuttavia essa dipende anche da  $x_B$  in quanto  $x_B = 1 - x_A$ .

Per soluzioni MOLTO DILUTE si ha che  $x_A \approx 1$ , quindi:

$$\phi_A x_A \approx \phi_A x_A = \phi_A (1 - x_B) \approx -x_B$$

$$\Rightarrow \pi \approx \frac{RT}{\tilde{V}_A} x_B$$

Notiamo poi che:  $x_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \approx \frac{m_B}{m_A}$  poiché la soluzione è molto diluita. Quindi:

$$\pi \approx \frac{RT}{\tilde{V}_A} \frac{m_B}{m_A} = \frac{RT}{V_A} m_B$$

Poiché  $V_A \approx V_{tot}$ :

$$\pi \approx \frac{RT}{V_{tot}} m_B = RT C_B \rightarrow \text{LEGGE di VAN'T HOFF}$$

Si noti poi che:  $\phi_A x_A \approx \phi_A x_A \approx \phi_A (1 - x_B - x_{c+...}) \approx x_B + x_{c+...}$

$$\Rightarrow \pi = RT (C_B + C_{c+...})$$

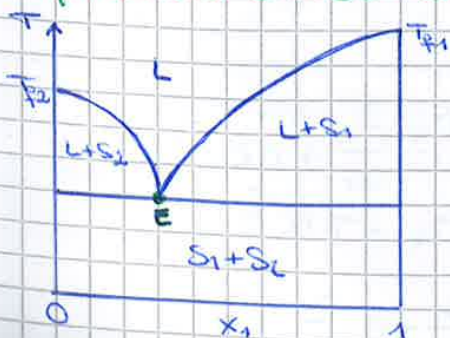
Pertanto fornire la PRESSIONE OSMOTICA è equivalente a dare un'INFORMAZIONE sulla COMPOSIZIONE.

In fine, qualora si abbia pressione osmotica, si è soliti definire  $\mu_A = \mu_A^* + RT \phi_A x_A$  come:

$$\mu_A = \mu_A^* + \phi RT \phi_A x_A \quad \text{dove } \phi = \text{COEFFICIENTE OSMOTICO}$$

$$\Rightarrow \phi \phi_A x_A = \phi_A x_A$$

### Equilibrio Solido-Liquido



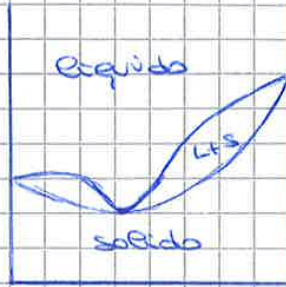
Un sistema in EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO a PRESSIONE COSTANTE segue le dipendenze a EQUILIBRIO. Per poter costruire la CURVA di EQUILIBRIO  $T_{F1} - E$  occorre conoscere i  $T_{F1}$ ,  $\Delta_{fus} H_{F1}$ ,  $\tilde{C}_{p,1}^{(s)}(T)$  tra  $T_e$  e  $T_{F1}$ ,  $\tilde{C}_{p,1}^{(l)}$  tra  $T_e$  e  $T_{F1}$ , un MODELLO TERTIORDINARIO che permetta di ricavare  $\gamma_1(x)$ .

Inoltre se la SOLUZIONE è IDEALE  $a_{i1} x_1 = a_i x_1$ .

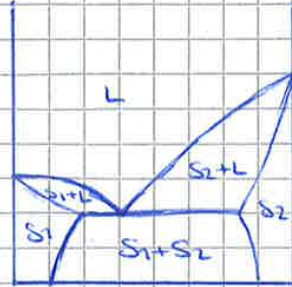
Procediamo analogamente per tracciare la curva  $T_{f1} - T$  ed per interseccare individuiamo  $T_e$ .



MISCIBILITÀ TOTALE  
NEO STATO SOLIDO



MISCIBILITÀ PARZIALE allo  
STATO SOLIDO



Se consideriamo SOLUZIONI MOLTO DILUITE:

$$a_{i1} x_1 \approx a_i x_1 = a_i (1 - x_{soluto}) \approx -x_{soluto}$$

$$\Rightarrow x_{soluto} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_{solvente}}{R} \left( \frac{T_{f1} - T}{T_{f1}} \right) \approx \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}_{solvente}}{R} \frac{T_{f1} - T}{T_{f1}^2}$$

$$\text{dove } T_{f1} - T = \Delta T_{fus1}$$

$$\Rightarrow \Delta T_{fus1} = \frac{RT_{f1}^2}{\Delta_{fus} \tilde{H}_{solvente}} x_{soluto}$$

$$\text{Poiché: } m_{soluto} = \frac{n_{soluto} M_{soluto}}{n_{solvente} M_{solvente}} = \frac{x_{soluto} M_{soluto}}{x_{solvente} M_{solvente}} \Rightarrow x_{soluto} = \frac{M_{solvente} m_{soluto}}{M_{soluto} + m_{soluto} M_{solvente}} \approx m_{soluto} \frac{M_{solvente}}{M_{soluto}}$$

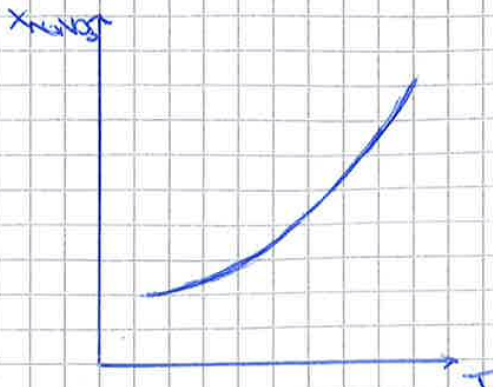
$$\Rightarrow x_{soluto} \approx \frac{M_{solvente}}{M_{soluto}} m_{soluto}$$

$$\text{Quindi: } \Delta T_{fus1} = \frac{RT_{f1}^2}{\Delta_{fus} \tilde{H}_{solvente}} \frac{M_{solvente}}{M_{soluto}} m_{soluto} = k_{crios} \frac{M_{solvente}}{M_{soluto}} m_{soluto}$$

$$\text{Analogamente: } \Delta T_{eb1} = \frac{RT_{eb1}^2}{\Delta_{ev} \tilde{H}_{solvente}} \frac{M_{solvente}}{M_{soluto}} m_{soluto}$$

Notiamo infine che dai DIAGRAMMI di STATO si può ricavare la CURVA di SOLUBILITÀ. Essa è interpretabile termodinamicamente allo stesso modo della curva di equilibrio, ma disegnata con  $T$  in ascissa e  $x_i$  in ordinata, questo è contrario rispetto ai diagrammi di stato.

Si tratta quindi di tracciare e rotare opportunamente la curva di equilibrio.





•  $\nu_+^{\nu} = \nu_+ \nu_-^{\nu} = \text{COEFFICIENTE STECHIOMETRICO IONICO MEDIO}$

Indette:  $u_+^{\nu} = \nu_+ u_e^{\nu}$ ,  $u_-^{\nu} = \nu_- u_e^{\nu}$  quindi:

$$u_+^{\nu} u_-^{\nu} = \nu_+^{\nu} u_e^{\nu} \nu_-^{\nu} u_e^{\nu} = \nu_{\pm}^{\nu} u_e^{\nu}$$

Otteniamo così:  $\mu_e = (\nu_+ \mu_+^{\circ} + \nu_- \mu_-^{\circ}) + RT \ln \gamma_{\pm}^{\nu} \frac{u_e^{\nu}}{(u^{\circ})^{\nu} \nu_{\pm}^{\nu}}$

In questo modo risolviamo il problema della definizione e misurazione delle attività riferite agli ioni che è analogo a quello dei coefficienti di attività. Si ha che:

$$a_{\pm} = \left( \gamma_{\pm} \nu_{\pm} \frac{u_e}{u^{\circ}} \right)^{\nu} \text{ è MISURABILE}$$

$$\Rightarrow \mu_e = \mu_e^{\circ} + RT \ln a_{\pm} \text{ con } \mu_e^{\circ} = \nu_+ \mu_+^{\circ} + \nu_- \mu_-^{\circ}$$

Nota: è infine da ricordare che l'aggiunta di elettroliti rende inevitabilmente  $\gamma_{\pm} < 1$  e la soluzione diventa più stabile di quella ideale. Tuttavia oltre una certa  $u_e$  i fenomeni di interazione tra elettroliti fanno aumentare  $\gamma_{\pm}$ .



### Teoria di Debye - Hückel

Per valutare  $\gamma_{\pm}$  in soluzioni diluite si usa la teoria di DEBYE - HÜCKEL.

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a \sqrt{I_m}} \quad \text{dove: } a = \text{diametro ionico}$$

A e B = Costanti che dipendono dal sistema (solvente e T)

e  $I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \text{FORZA IONICA}$ , che tiene conto della presenza di tutti gli ioni in soluzione

La teoria è valida se  $I_m < 0,1 \frac{u_e}{\text{kg}}$

Se  $I_m$  è molto bassa ( $I_m < 0,01 \frac{u_e}{\text{kg}}$ ) si trascura il termine a denominatore e si ha:

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| A \sqrt{I_m}$$

Se gli ioni sono presenti in acqua la legge assume una forma semplice fissa:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \sqrt{\frac{I_m}{u^{\circ}}}$$

Se il sistema è poco diluito si usa:

• DAVIS:  $\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \left( \frac{\sqrt{I_m/u^{\circ}}}{1 + \sqrt{I_m/u^{\circ}}} - 0,30 \frac{I_m}{u^{\circ}} \right)$  con  $I_m < 1 \frac{u_e}{\text{kg}}$

• FITZER: più complessa e accurata, da usare se non si conosce bene il sistema

Vediamo come esprimiamo  $a_i$  e  $\mu_i^0$  nei diversi tipi di soluzioni:

- GAS PURI e MISCELE di GAS

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} \quad \mu_i^0(T): \text{componente puro a } P^0 (= 1 \text{ bar}), T \text{ del sistema e comportamento ideale}$$

da  $25^\circ\text{C}$  e 1 bar  $\mu_i^0 = \Delta_f G_{298,1}^0$

- SOLIDI o LIQUIDI PURI

$$a_i = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \tilde{V}_i dp\right) \quad \mu_i^0(T): \text{componente puro a } P^0 \text{ e } T \text{ del sistema}$$

da  $25^\circ\text{C}$  e 1 bar  $\mu_i^0 = \Delta_f G_{298,1}^0$   
 Infatti:

$$\mu_i(P,T) = \mu_i^0(P^0,T) + RT \ln a_i \Rightarrow \mu_i(P,T) - \mu_i^0(P^0,T) = RT \ln a_i$$

$$\Rightarrow \ln a_i = \frac{1}{RT} (\mu_i(P,T) - \mu_i^0(P^0,T)) = \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \frac{\partial \mu_i}{\partial p} dp = \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \tilde{V}_i dp$$

$$\Rightarrow a_i = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \tilde{V}_i dp\right)$$

- SOLUZIONI SETTURA (liquide o solide)

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \text{da } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ per } x_i \rightarrow 1$$

$$\mu_i^0(P,T): \text{componente puro a } P \text{ e } T \text{ del sistema}$$

- SOLVENTE di SOLUZIONI NON SETTURA come le SOLUZIONI SETTURA
- SOLUTI INDISSOCIATI in SOLUZIONI NON SETTURA

$$a_i = \gamma_i \frac{w_i}{w^0} \quad \text{da } \gamma_i^{\infty} = 1$$

$$\mu_i^0(T,P): \text{a } w_i = w^0 \text{ e } T \text{ e } P \text{ del sistema, con comportamento ideale}$$

- ELETTROLITI in SOLUZIONI NON SETTURA

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ \frac{w_+}{w^0} \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- \frac{w_-}{w^0}$$

$$\text{da } \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \text{ e } \mu_{\pm}(P,T) = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$$

### Pressione e Temperatura negli Equilibri Chimici di Sistemi Non Ideali

Sappiamo che  $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 = \sum_i \nu_i G_i^0$  e inoltre:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Se consideriamo  $\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T}\right)_p$  otteniamo:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} (\sum_i \nu_i G_i^0)\right)_p = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G_i^0}{\partial T}\right)_p = -\sum_i \nu_i S_i^0 = -\Delta_r S^0$$

## Bilanci di Energia

Applicando il PRINCIPIO di EQUILIBRIO LOCALE, per cui in OGNI PUNTO le EQUAZIONI di STATO sono VALIDE, formuliamo dei BILANCI GLOBALI.

Consideriamo un SISTEMA CHIUSO:

$$E_p - E_i = q - e, \quad E = U + K + \Phi = m \left( \hat{U} + \frac{v^2}{2} + gh \right)$$

Se consideriamo invece un SISTEMA APERTO:

$$E_p - E_i = q - e + E_e - E_u = q - e + m_e \hat{E}_e - m_u \hat{E}_u$$



$$\Rightarrow \frac{E_p - E_i}{\Delta t} = \frac{q}{\Delta t} - \frac{e}{\Delta t} + \frac{m_e}{\Delta t} \hat{E}_e - \frac{m_u}{\Delta t} \hat{E}_u$$

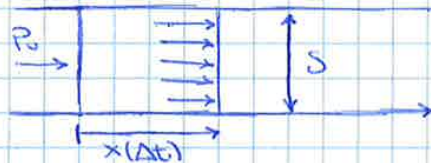
Faccendo  $\Delta t \rightarrow 0$  si ottiene:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{q} - \dot{e} + \dot{m}_e \hat{E}_e - \dot{m}_u \hat{E}_u$$

Il LAVORO  $e$  è pari a:  $e = e_u + e_r + e_s$  dove  $e_u =$  LAVORO UTILE,  $e_r =$  LAVORO di VOUTE,  $e_s =$  LAVORO di SPOSTAMENTO.

In particolare il LAVORO di SPOSTAMENTO nel PRODOTTO di USCITA è:

$$e_{s,u} = F \cdot x(\Delta t) = P_u S x(\Delta t) = P_u \hat{V}_u (\Delta t) = P_u \hat{V}_u m_u (\Delta t)$$



$$\Rightarrow \frac{e_{s,u}}{\Delta t} = P_u \hat{V}_u \frac{m_u(\Delta t)}{\Delta t} \Rightarrow \dot{e}_{s,u} = P_u \hat{V}_u \dot{m}_u$$

Analogamente, ma in verso opposto, il LAVORO di SPOSTAMENTO nel PRODOTTO di ENTRATA è:

$$\dot{e}_{s,e} = -P_e \hat{V}_e \dot{m}_e$$

Il LAVORO di VOUTE è pari a:

$$d e_r = P dV \Rightarrow e_r = \int P dV \\ \Rightarrow \dot{e}_r = \frac{d e_r}{dt} = P \frac{dV}{dt}$$

Sostituendo questi termini nel bilancio di energia differenziale:

$$\frac{dE}{dt} = d(U + \Phi + K) = \dot{q} - \dot{e}_u - P \frac{dV}{dt} + \dot{m}_e P_e \hat{V}_e - \dot{m}_u P_u \hat{V}_u + \\ + m_e (\hat{U}_e + \hat{\Phi}_e + \hat{K}_e) - m_u (\hat{U}_u + \hat{\Phi}_u + \hat{K}_u)$$

Il bilancio si può semplificare considerando i contributi di  $\Phi$  e  $K$  trascurabili.

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

$$\Rightarrow U_f - U_i = q - E_v - E_r + u_e \hat{H}_e - u \hat{H}_v$$

Se si ha  $U = \text{costante}$ ,  $V = \text{costante}$ ,  $\dot{u}_e = \dot{u}_v = u$  allora  $\frac{dU}{dt} = 0$  e  $\dot{E}_r = 0$

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

In un SISTEMA MONOFASE con  $\Phi$  sistema dobbiamo quindi AGGIUNGERE il LAVORO ELETTRICO:

$$\mu_i dm_i + (\Phi_{\text{ sistema }} - \Phi_{\infty}) dQ_i = \mu_i dm_i + z_i F \Phi dm_i =$$

$$= (\mu_i + z_i F \Phi) dm_i = d\tilde{\mu}_i \rightarrow \text{POTENZIALE ELETTRICO CHIMICO}$$

dove  $F = N_A e = 96485 \frac{C}{\text{mol}} \approx 83600 \frac{C}{\text{mol}}$

Si ha quindi:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \tilde{\mu}_i dm_i, \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \tilde{\mu}_i dm_i$$

Occorre sostituire semplicemente  $\mu_i$  con  $\tilde{\mu}_i$ .

In un SISTEMA CHIUSO in CONDIZIONE di EQUILIBRIO di FASE è:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \Rightarrow \mu_i^\alpha + z_i F \Phi_i^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \Phi_i^\beta$$

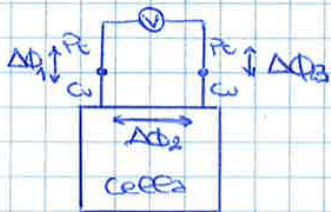
La CONDIZIONE di EQUILIBRIO di REAZIONE è invece:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \Leftrightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{se le specie cariche sono tutte presenti nella stessa fase}$$

Infatti:  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i \nu_i z_i F \Phi = \sum_i \nu_i \mu_i + F \Phi \sum_i \nu_i z_i = \sum_i \nu_i \mu_i$

poiché se le specie cariche sono tutte nella stessa fase  $\Phi$  è costante e poiché il bilancio di carica nella cella deve essere zero

### Cella Galvaniche



Se consideriamo una cella e poniamo un VOLTMETRO tra i due TERMINALI esso misurerà:

$$\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3 \quad \text{dove ciascuno è:}$$

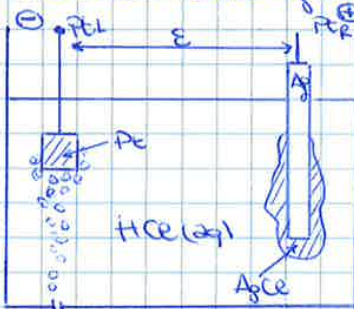
$$\Delta\phi_{Pt|Cu} + \Delta\phi_{\text{cella}} + \Delta\phi_{Cu|Pt}$$

Inoltre se la cella contiene rame e argento ad esempio si avrà:

$$\tilde{\mu}_{Pt,1}(e) = \tilde{\mu}_{Cu}(e) = \tilde{\mu}_{Ag}(e) = \tilde{\mu}_{Pt,2}(e) \quad e$$

$$\tilde{\mu}_1(e) - F\phi_1 = \tilde{\mu}_2(e) - F\phi_2 \Rightarrow \Delta\phi = 0$$

Se si vuole ottenere qualcosa dalla cella NON si può avere una CATENA con SOLO CONDUTTORI di ELETTRONI, occorre bensì che vi sia un ELEMENTO IMPERMEABILE agli ELETTRONI, una CONDUTTORE come i CONDUTTORI IONICI.



Consideriamo questa cella:



dove  $E = \phi_R - \phi_L \rightarrow$  FORZA ELETTRICITRICE

Consideriamo quindi un CIRCUITO APERTO o CHIUSO con  $V = E$  dove avviene la REAZIONE ELETTROCHIMICA:



In essa si ha:  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i + m e_L^- - m e_R^-$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i + m \tilde{\mu}_{e,L} - m \tilde{\mu}_{e,R} = 0 \rightarrow \text{equazione elettrochimica}$$

$$\Rightarrow -m(\tilde{\mu}_{e,L} - \tilde{\mu}_{e,R}) = -m(\mu_{e,L} - F\phi_L - \mu_{e,R} + F\phi_R) \text{ poich\u00e9 stesso materiale a stessa } T$$

$$= -mF(\phi_R - \phi_L) = -mFE$$

$$\Rightarrow -mFE = -\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i \text{ dove } \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_{sc}$$

$$\Rightarrow -mFE = \sum_i \nu_i \mu_i + F \phi_{sc} \sum_i \nu_i z_i$$

Abbiamo ottenuto:  $mFE = -\sum_i \nu_i \mu_i$  dove  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$\Rightarrow mFE = -\sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0 - RT \sum_i \nu_i \ln a_i =$$

$$= -\sum_i \nu_i \mu_i^0 - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G^0}{mF} - \frac{RT}{mF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = E^0 - \frac{RT}{mF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

→ LEGGE di NERNST

Poich\u00e9  $RT \ln K^0 = -\Delta_r G^0$  si ha che:

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{mF} = \frac{RT}{mF} \ln K^0$$

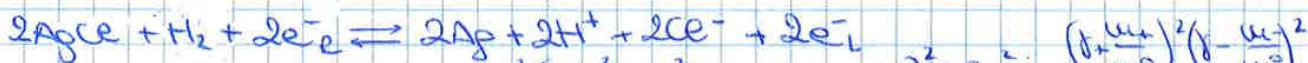
Inoltre poich\u00e9  $\prod_i a_i^{\nu_i} = Q \rightarrow$  QUOZIENTE di REAZIONE, otteniamo:

$$E = \frac{RT}{mF} \ln K^0 - \frac{RT}{mF} \ln Q = \frac{RT}{mF} \ln \frac{K^0}{Q}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{mF} \ln \frac{(\prod_i a_i^{\nu_i})_{eq}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}$$

Pertanto se  $Q = K^0$  la FORZA ELETTROSTATICA \u00e8 NULLA ( $E=0$ ), questo \u00e8 EQUILIBRIO CHIMICO COINCIDE con EQUILIBRIO ELETTROCHIMICO. Quanto pi\u00f9 \u00e8 LONTANO EQUILIBRIO ELETTROCHIMICO da quello CHIMICO, tanto MAGGIORE sar\u00e0 la FEM.

Se consideriamo la CELLA  $Pt_L | H_2(p) | HCl(aq) | AgCl | Ag | Pt_R$  si ha:

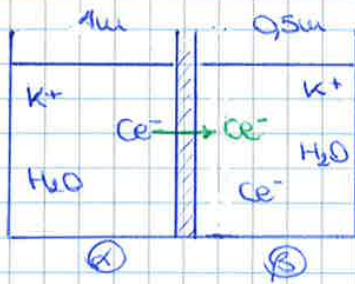


$$\text{Quindi: } E = E^0 - \frac{RT}{mF} \ln \frac{\frac{\partial^2}{\partial \mu_{H^+}^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu_{Cl^-}^2}}{\frac{\partial^2}{\partial \mu_{AgCl}^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu_{H_2}}} \Rightarrow Q = \frac{\frac{\partial^2}{\partial \mu_{H^+}^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu_{Cl^-}^2}}{\frac{\partial^2}{\partial \mu_{AgCl}^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu_{H_2}}} = \frac{(\frac{\mu_{H^+}}{\mu^0})^2 (\frac{\mu_{Cl^-}}{\mu^0})^2}{f_{H_2}/p^0}$$

Poich\u00e9  $f_{H_2} \sim p_{H_2}$ ,  $\mu_+ = \mu_- = \mu$ ,  $\gamma_+ \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$  otteniamo:

$$Q = \frac{\gamma_{\pm}^4 \mu_{\pm}^4 / (\mu^0)^4}{p_{H_2}/p^0} \Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm}^4 \mu_{\pm}^4 / (\mu^0)^4}{p_{H_2}/p^0}$$

## Equilibrio elettrochimico in presenza di Membrane



Consideriamo un sistema costituito da due parti contenenti  $KCl$  in soluzione acquosa a concentrazioni differenti. Le due parti sono separate da una MEMBRANA PERMEABILE agli IONI  $Cl^-$  ed IMPERMEABILE ad  $H_2O$  e IONI  $K^+$ . Resta una soluzione a concentrazioni maggiori nella parte (α) si ha che gli IONI  $Cl^-$  MIGRANO attraverso la MEMBRANA nella parte (β).

Affinché vi sia EQUILIBRIO ELETTOCHIMICO occorre che  $\tilde{\mu}_-^\alpha = \tilde{\mu}_-^\beta$ , ovvero:

$$(\mu_- + z_- F\phi)^\alpha = (\mu_- + z_- F\phi)^\beta \quad \text{dove } z_- = -1$$

$$\Rightarrow \mu_-^\alpha + RT \ln a_-^{(\alpha)} - F\phi^{(\alpha)} = \mu_-^\beta + RT \ln a_-^{(\beta)} - F\phi^{(\beta)}$$

$$\Rightarrow F(\phi^{(\beta)} - \phi^{(\alpha)}) = RT \ln \frac{a_-^{(\beta)}}{a_-^{(\alpha)}}$$

$$\Rightarrow \phi^{(\beta)} - \phi^{(\alpha)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\int_-^{(\beta)} a_-^{(\beta)}}{\int_-^{(\alpha)} a_-^{(\alpha)}}$$

Pertanto MAGGIORE è la DIFFERENZA di CONCENTRAZIONE, MAGGIORE sarà la DIFFERENZA di POTENZIALE del sistema. Se la MEMBRANA fosse anche PERMEABILE all'ACQUA si avrebbe l'OSMOSI e si instaurerebbe un EQUILIBRIO più complesso detto EQUILIBRIO di DONNAN.

Es 5) Abbiamo 5 moli di gas a  $P_1 = 0,2$  atm che passano a  $P_2 = 2$  atm con  $T$  costante a  $20^\circ\text{C}$ . Calcolare  $e$  e  $q$ .

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{5 \cdot 0,0821 \cdot 293}{0,2} = 601,4 \text{ e} \quad V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = 601,4 \frac{0,2}{2} = 60,14 \text{ e}$$

$$e = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -28 \text{ kJ}$$

$$dU = dq - de = c_p dT = 0 \Rightarrow q = -e = 28 \text{ kJ}$$

Es 6) Sistema adiabatico:  $\hat{H}_1 = 680 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ ,  $T_1 = 160 \text{ K}$ ,  $P_1 = 0,4 \text{ MPa}$ ,  $\hat{V}_1 = 0,2 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ ,  $\hat{H}_2 = 870 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ ,  $T_2 = 260 \text{ K}$ ,  $P_2 = 1,8 \text{ MPa}$ ,  $\hat{V}_2 = 0,07 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ . Calcolare  $\hat{U}_f$  e  $\hat{V}_f$ .

$$q - l = \Delta U = 0 \Rightarrow U_f = U_i$$

$$\hat{U}_1 = \hat{H}_1 - P_1 \hat{V}_1 = 680 \cdot 10^3 - 0,4 \cdot 10^6 \cdot 0,2 = 600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\hat{U}_2 = \hat{H}_2 - P_2 \hat{V}_2 = 870 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^6 \cdot 0,07 = 744 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$u_1 \hat{U}_1 + u_2 \hat{U}_2 = (u_1 + u_2) \hat{U}_f \quad \hat{V} = \frac{V}{u} \Rightarrow u = \frac{\hat{V}}{v}$$

$$\Rightarrow \hat{U}_f = \frac{\hat{U}_1 / \hat{V}_1 + \hat{U}_2 / \hat{V}_2}{1/\hat{V}_1 + 1/\hat{V}_2} = 706,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\hat{V}_f = \hat{V}_f \Rightarrow u_1 \hat{V}_1 + u_2 \hat{V}_2 = (u_1 + u_2) \hat{V}_f$$

$$\frac{\hat{V}_1}{\hat{V}_1} \hat{V}_1 + \frac{\hat{V}_2}{\hat{V}_2} \hat{V}_2 = \left( \frac{\hat{V}_1}{\hat{V}_1} + \frac{\hat{V}_2}{\hat{V}_2} \right) \hat{V}_f$$

$$\Rightarrow \hat{V}_f = \frac{2}{\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2}} = 0,1037 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Es 7) Consideriamo diamante ( $\rho_d = 3,52 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $\tilde{G}_d^0 = 2,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) e grafite ( $\rho_g = 2,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $\tilde{G}_g^0 = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  e 1 bar. Notiamo che  $\tilde{G}_d > \tilde{G}_g$ , ma aumentando  $P$  si ottiene  $\tilde{G}_d < \tilde{G}_g$ . Ricavare  $P_{crit}$  a cui  $\tilde{G}_d = \tilde{G}_g$ .

$$\tilde{G}_d(P) - \tilde{G}_g(P) < 0 \Rightarrow T \text{ costante}$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{G}_d}{\partial P} \right)_T = \tilde{V}_d(P) \Rightarrow d\tilde{G}_d|_T = \tilde{V}_d dP \Rightarrow \int_{\tilde{G}_d(P_0)}^{\tilde{G}_d(P)} d\tilde{G}_d = \tilde{V}_d \int_{P_0}^P dP$$

$$\text{dove } \tilde{G}_d = \tilde{G}_d(P_0) + \tilde{V}_d (P - P_0), \quad \tilde{G}_g = \tilde{G}_g(P_0) + \tilde{V}_g (P - P_0)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}_d(P_0) + \tilde{V}_d (P - P_0) = \tilde{G}_g(P_0) + \tilde{V}_g (P - P_0) < 0$$

$$\Rightarrow P - P_0 < \frac{\tilde{G}_g(P_0) - \tilde{G}_d(P_0)}{\tilde{V}_d - \tilde{V}_g} = \frac{\tilde{G}_g(P_0) - \tilde{G}_d(P_0)}{M_c \left( \frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_g} \right)}$$

$$\Rightarrow P < P_0 + \frac{\tilde{G}_g(P_0) - \tilde{G}_d(P_0)}{M_c \left( \frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_g} \right)} = P_c \approx 15000 \text{ bar}$$



$$K_p^0 = 0,148 = \frac{(P_2/P^0)^2}{(P_1/P^0)} = \frac{P}{P^0} \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} = \frac{P}{P^0} \frac{\frac{4\xi^2}{(5+\xi)^2}}{\frac{1-\xi}{5+\xi}} = 1,0125 \cdot \frac{4\xi^2}{(1-\xi)(5+\xi)}$$

$\Rightarrow \xi = -0,818 \rightarrow$  non accettabile  
 $\xi = \boxed{0,367}$

Es 11) Consideriamo  $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$  a  $25^\circ C$  e 1 bar dove  $K_p^0 = 0,148$  e se hanno 1 mole di  $N_2O_4$  e 0 moli di  $NO_2$ . Calcolare  $K_p^0$  a  $125^\circ C$ , sapendo che  $\Delta_f H_{298,1}^0 = 9,2 \frac{kJ}{mole}$ ,  $\Delta_f H_{298,2}^0 = 33,2 \frac{kJ}{mole}$ ,  $\tilde{C}_{p,1} = 33 \frac{J}{mole}$ ,  $\tilde{C}_{p,2} = 23 \frac{J}{mole}$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{298,2}^0 - \Delta_f H_{298,1}^0 = 2 \cdot 33,2 - 9,2 = 57,2 \frac{kJ}{mole} = 57200 \frac{J}{mole}$$

$$\Delta_r H_{398}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{398} \Delta \tilde{C}_p dT = 57200 + \int_{298}^{398} (2 \cdot \tilde{C}_{p,2} - \tilde{C}_{p,1}) dT =$$

$$= 57200 + (2 \cdot 23 - 33)(398 - 298) = 58500 \frac{J}{mole}$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{\Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r H_{398}^0}{2} = 57850 \frac{J}{mole}$$

$$\frac{\partial \ln K_p^0}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_p^1}^{K_p^2} d \ln K_p^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{298}^{398} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_p^2}{K_p^1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow K_p^2 = \exp \left( \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_p^1 \right) =$$

$$= \exp \left( \frac{57850}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right) + \ln 0,148 \right) = 52,3$$

Es 12) Consideriamo  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  a  $P = 4 \text{ bar}$  e  $T = 450 \text{ K}$ . Si ha:

	$\Delta_f H_{298}^0 \frac{kJ}{mole}$	$\Delta_f G_{298}^0 \frac{kJ}{mole}$	$S_{298}^0 \frac{J}{mole K}$	$C_p^0 \frac{J}{mole K}$
$N_2$	0	0	191,61	29,125
$NH_3$	-46,11	-16,45	182,45	35,06
$H_2$	0	0	130,684	28,824

Ricavare  $K_p^0$  a 450 K.

$$\Delta_r \tilde{H}_{298}^0 = 2 \cdot (-46,11) = -92220 \frac{J}{mole}$$

$$\Delta_r \tilde{H}_{450}^0 = \Delta_r \tilde{H}_{298}^0 + \int_{298}^{450} \Delta \tilde{C}_p dT = -92220 + \int_{298}^{450} (2 \cdot 35,06 - 3 \cdot 28,824 - 2 \cdot 29,125) dT =$$

$$\approx -99130 \frac{J}{mole}$$

$$\Delta_r \tilde{H}^0 = \frac{-92220 - 99130}{2} = -95675 \frac{J}{mole}$$

$$K_p^0_{298} = \exp \left( \frac{-\Delta_r G_{298}^0}{RT} \right) = \exp \left( \frac{-(2 \cdot -16,45)}{8,314 \cdot 298} \right) = 584861$$

$$\ln \frac{K_p^0_{450}}{K_p^0_{298}} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln K_p^0_{450} = \frac{-95675}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{450} \right) + \ln 584861$$

$$\Rightarrow K_p^0_{450} = 1,26$$

Es 16) In una miscela di benzene e toluene a  $P = 1 \text{ atm}$  si ha che  
 $\ln P_{\text{benzene}} = 15,8008 - \frac{2788,506}{T - 52,36}$ ,  $\ln P_{\text{toluene}} = 16,0107 - \frac{3106,056}{T - 53,73}$

Ricavate  $T_{\text{eb}}$  di ciascuna componente. (Piu multo)

$\ln P_i = \ln \frac{P}{x}$   $\Rightarrow$  per  $x=1$ , ovvero componente puro  $\ln P_i = \ln P$  si ricava  $T_{\text{eb}}$

$\Rightarrow \ln 1 = 15,8008 - \frac{2788,506}{T_{\text{eb,benz}} - 52,36} \Rightarrow T_{\text{eb,benz}} = 353,25$

$\ln 1 = 16,0107 - \frac{3106,056}{T_{\text{eb,tol}} - 53,73} \Rightarrow T_{\text{eb,tol}} = 384,86$

Es 17) Una miscela è composta del 25% in moli di m-C<sub>5</sub>, 45% m-C<sub>6</sub>, 30% m-C<sub>7</sub>  
 a  $P = 1,013 \text{ bar}$  si ha:

$\ln P_5 = 10,422 - \frac{26799}{RT}$ ,  $\ln P_6 = 10,456 - \frac{28676}{RT}$ ,  $\ln P_7 = 11,431 - \frac{35200}{RT}$

Ricavare  $T_{\text{eb}}$  di miscela.

$\ln P = 10,422 - \frac{26799}{RT_{\text{eb5}}} \Rightarrow T_{\text{eb5}} = 310 \text{ K}$

$\ln P = 10,456 - \frac{28676}{RT_{\text{eb6}}} \Rightarrow T_{\text{eb6}} = 341 \text{ K}$

$\ln P = 11,431 - \frac{35200}{RT_{\text{eb7}}} \Rightarrow T_{\text{eb7}} = 371 \text{ K}$

$P_{y5} = P_5(T) x_5$

$P_{y6} = P_6(T) x_6$  ( $\rightarrow$  In soluzioni non ideali  $P_{y_i} = P_i x_i \gamma_i$ )

$P_{y7} = P_7(T) x_7$

$P(y_5 + y_6 + y_7) = P_5(T) x_5 + P_6(T) x_6 + P_7(T) x_7 = P$

$\rightarrow$  A tentativi: si fissa  $T$ , si calcola  $P_i(T)$ , si somma e se l'espressione ritorna  $P^* < P$  aumento  $T$ , se  $P^* > P$  diminuisce  $T$ , se  $P^* = P$  ho trovato  $T_{\text{eb}}$  di miscela.

Es 18) Si consideri una soluzione di B in acqua dove  $x_B = 0,02$  a contatto con una membrana semipermeabile che li separa da acqua pura. Nella parte del sistema contenente acqua pura  $P = 1 \text{ atm}$ . Il sistema è a  $25^\circ \text{C}$ . Si calcoli la pressione nella parte contenente la soluzione.

$\pi = \frac{RT}{\tilde{V}_A} \ln(y_A x_A)$  poiché molto diluito  $y_A \approx 1$

$\tilde{V}_A = \hat{V}_A M_A = \frac{M_A}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$   $x_A = 1 - x_B = 1 - 0,02 = 0,98$

$\Rightarrow \pi = \frac{8,314 \cdot 298}{18 \cdot 10^{-6}} \ln 0,98 = 2,78 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 27,8 \text{ bar}$

$\Rightarrow P + \pi = 27,8 + 1 = 28,8 \text{ bar}$