



Appunti universitari
Tesi di laurea
Cartoleria e cancelleria
Stampa file e fotocopie
Print on demand
Rilegature

NUMERO: 2314A

ANNO: 2018

A P P U N T I

STUDENTE: Campana Simone

MATERIA: Termodinamica - Esercizi + Teoria - Prof. Vanni

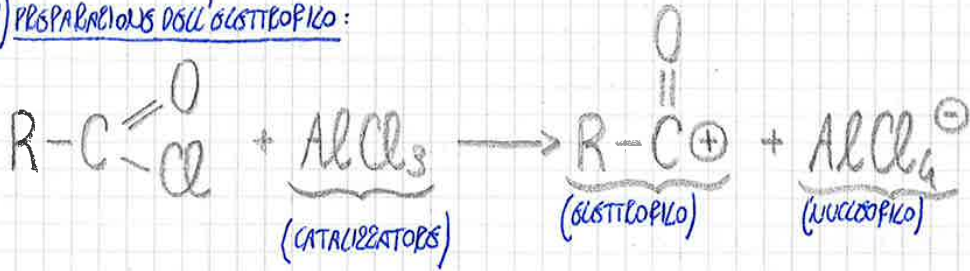
Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

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.

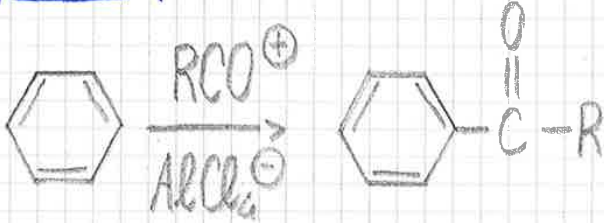
**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

USIAMO L'ACILAZIONE DI FRIEDEL-CRAFTS PER OTTENERE UN SISTEMA AROMATICO ALCHILICO LINEARE (NON PIÙ RAPPRESENTATO):

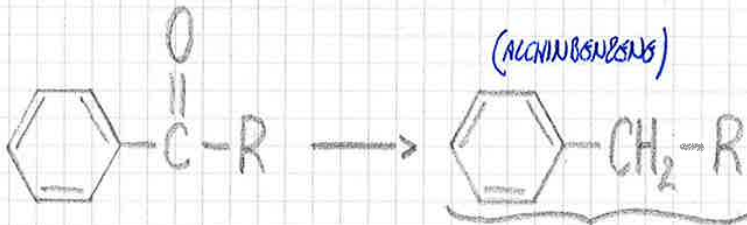
1) PREPARAZIONE DELL'ACILOPHILO:



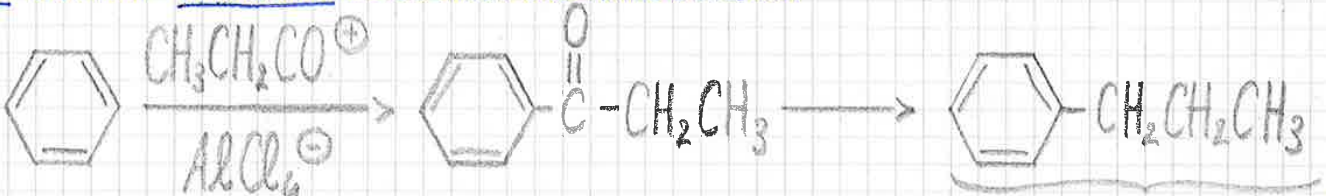
2) ACILAZIONE: (PREPARAZIONE DI UN COMPLESSO NON EMERANZATO)



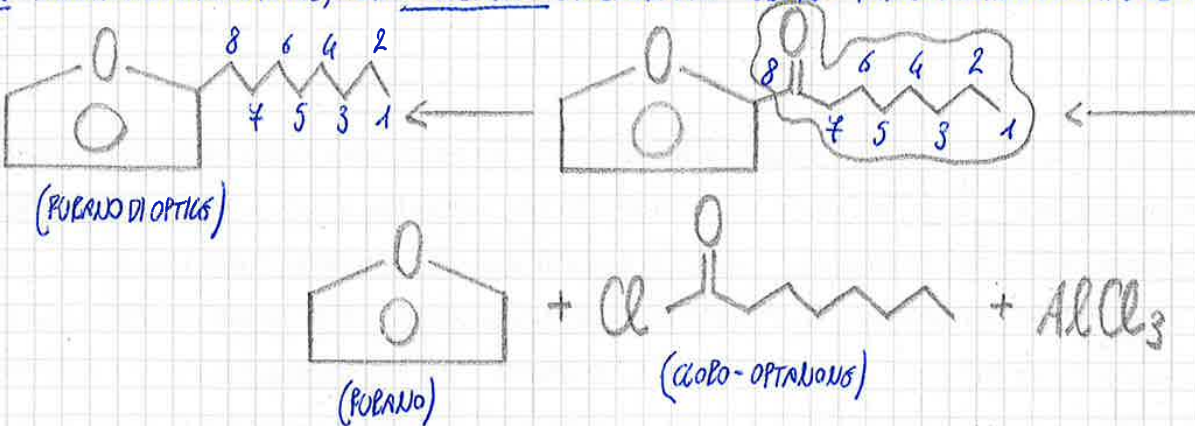
3) RIDUZIONE: (AUMENTO DEL NUMERO DI IDROGENI)



EX: PREPARAZIONE IL PROPILBENZENE CON ACILAZIONE FRIEDEL-CRAFTS E RIDUZIONE.



EX: PARTENDO DAL PRODOTTO FINALE, CIOÈ L'OPTICURANO E RIPERCORRIAMO IL PERCORSO A RITROSO DELL'ACILAZIONE FRIEDEL-CRAFTS:



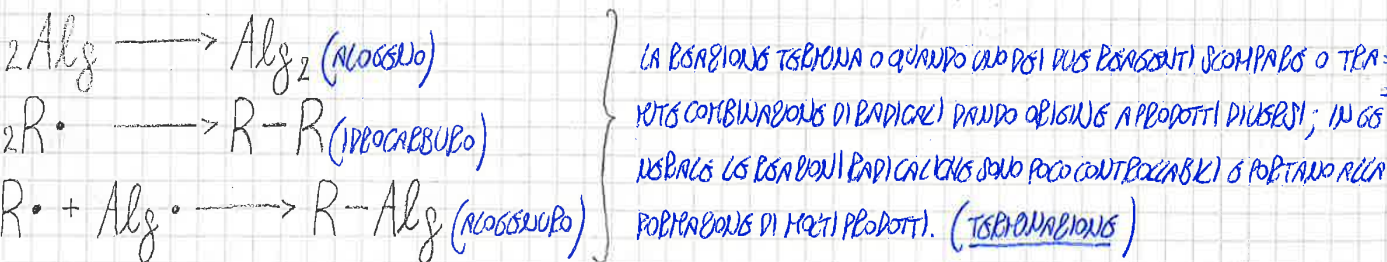
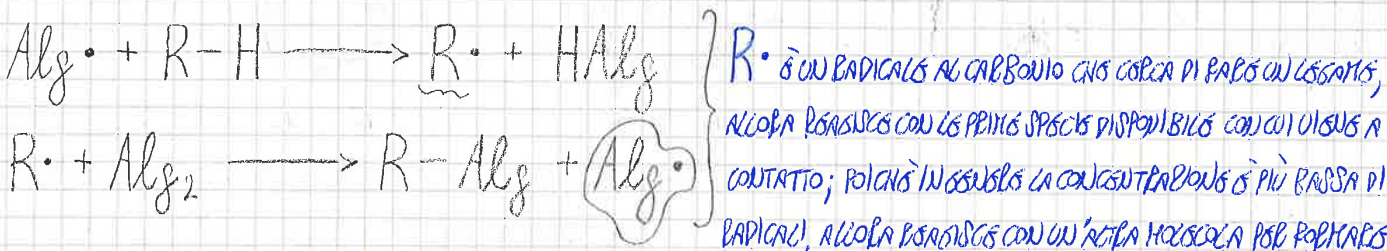
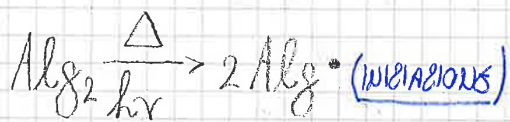
SE LA REAZIONE CHE STIAMO CONSIDERANDO È CONDITTA SUL BENZENE, OGNI POSIZIONE SULL'ANELLO È EQUIVALENTE DAL PUNTO DI VISTA DELL'ATTACCO DELL'ACILOPHILO, NON CI SONO POSIZIONI PREFERENZIALI DI ATTACCO. SE INVECE IL SUBSTRATO DI PARTENZA È SOSTITUITO, L'ATTACCO DELL'ACILOPHILO AVVERrà IN POSIZIONI -ORTO-, -META-, -PARA; CONSIDERIAMO IL TOLOLENE:

SOSTITUZIONE RADICALICA

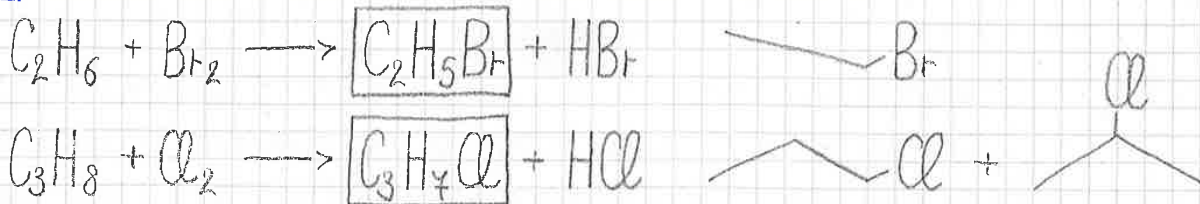
INNAMANTOTTO È BUONO RICORDARSI DI DUE TERMINI IMPORTANTI: 1) OMOLISI: 16 LEGAMI DEL CARBONIO SI SPREZZA LASCIANDO PUS SPECIE OSQUOLA CON UN SOSTITUENTE SPALATO $\Rightarrow C-H \rightarrow C\cdot + H\cdot$; 2) ETEROLISI: 16 LEGAMI DEL CARBONIO SI SPREZZA LASCIANDO PUS SPECIE IN CUI GLI SOSTITUENTI PIÙ GRANDI STANNO SU UNA SOCA DELLO DUE $\Rightarrow C-A \rightarrow C^{\oplus} + A^{\ominus}$ o $C^{\ominus} + A^{\oplus}$

QUINDI OTTIENGO UN CARBOCATIONE O UN CARBOANIONE.
 ADesso È UTILE POTER PARLARE SPECIFICITTO RIASSUNTIVO DI QUELLO CHE ABBIAMO FATTO FINORA PRIMA DI ENTRARE NELLA MESSITA DELLE SOSTITUZIONI RADICALICHE. LE REAZIONI DI ADDIZIONE POSSONO ESSERE OMOLITICHE (ADDIZIONE RADICALICA DEGLI ALLICHI) TRATTI MECCANISMO A CATENA) O STEREOITICHE (ADDIZIONE SELETTIVA A $C=C$ O ADDIZIONE NUCLEOFILA AL GRUPPO CARBONICO $C=O$ O AL LEGAME CARBONIO-CARBONIO A PATTO CHE CI SIA ATTACCATO UN PORTO GRUPPO SELETTIVAMENTE); LE REAZIONI DI SEMPLIFICAZIONE SONO STRETTAMENTE STEREOITICHE; LE SOSTITUZIONI INFINO SONO OMOLITICHE O STEREOITICHE (FINORA ABBIAMO VISTO SOLO QUELLE STEREOITICHE, OUNDO QUELLE CON GLI AGOSUORI ACICLICI, LE SOSTITUZIONI NUCLEOFILICHE E LA SOSTITUZIONE SELETTIVA AROMATICA). ALCOIDI E CUSTONI NON SOSTITUISCONO PERCHÈ LE SPECIE R^{\ominus} E H^{\ominus} SONO BASI TRAPPO FORTE PER ESSERE SOSTITUTE.

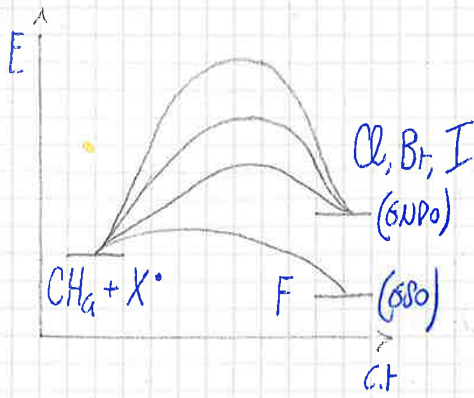
ADesso CI FACCAMO LE SOSTITUZIONI OMOLITICHE IN CUI IL SOSTRATO SONO GLI ALCANI, QUINDI ABBIAMO A CHE PARLARE CON LEGATO NOSTRA; IL MECCANISMO DI REAZIONE È QUELLO A CATENA DELLE ADDIZIONI OMOLITICHE, QUINDI AURAMO LE TRE FASI TIPICHE DEL MECCANISMO, OUNDO LA INIZIAZIONE, PROPAGAZIONE E TERMINAZIONE. CONSIDERIAMO UN AGOSUORO (AGOSUORAZIONE):



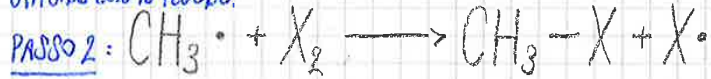
ES: CONSIDERIAMO LA BROMAZIONE DELL'ETANO E LA CLORAZIONE DEL PROPANO:



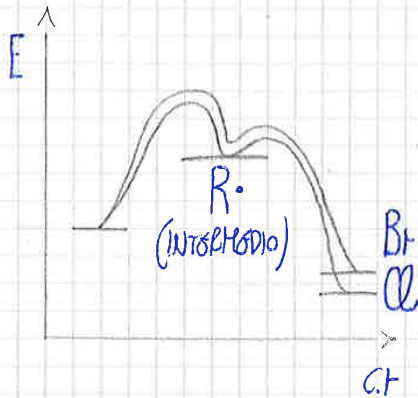
ADesso POSSIAMO PARLARE DELLE CONSIDERAZIONI: GLI IDROGENI DELLO ETANO SONO EQUIVALENTI, QUINDI AURAMO UN SOLO PRODOTTO, MA SE



L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE VARIA A SECONDA DEL TIPO DI ALCOSENO IN GIOCO E INOLTRE ALCUNE DI QUESTE REAZIONI SONO ESOTERMICHE (CON IL FLUORO), ALTRE ENDOTERMICHE (CON CLORO, BROMO E IODIO). QUINDI LE ALCOSANZIONI SONO TERMOPIRAMENTEMENTE PIUSIBILI. CON IL FLUORO ABBIAMO ESOTERMO TROPPO FORTE, LA REAZIONE È PIU' VELOCE E IL CALORE EVASCENTO È TROPPO; PER QUESTO SI PREFERISCE PRIMA CLORURARE E POI SOSTITUIRE CON IL FLUORO.



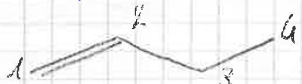
LE ENERGIE DI ATTIVAZIONE SONO TUTTE PICCOLE E SONO TUTTE ESOTERMICHE.



APRESSO FACCIAMO UN CONFRONTO TRA LA BROMURAZIONE E LA CLORURAZIONE. PRIMA DI TUTTO ENUNCIAMO IL POSTULATO DI HAMMOND: L'INTERMEDIO ASSOMIGLIA AL PRODOTTO DI PRESSIONE E A QUELLO DI ARRIVO, QUINDI HA CARATTERISTICHE ENERGETICHE E STRUTTURALI SIMILI, MA PER LA REAZIONE È TROPPO ESOTERMICA, L'INTERMEDIO ASSOMIGLIA DI PIU' AL PRODOTTO FINALE.

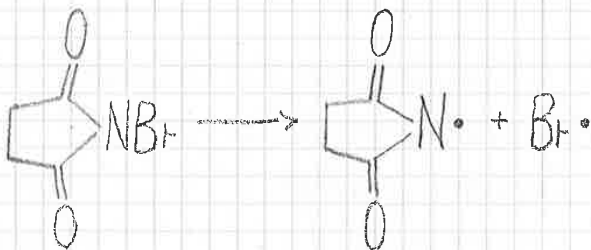
PRIMA ABBIAMO DETTO CHE IL RAPPORTO DEI PRODOTTI DI CLORURAZIONE PER PENTANO VALGONO 44/56; PER LA BROMURAZIONE POTREMO ASPETTARCI UN RAPPORTO SIMILE, MA INVECE SI HA CHE IL RAPPORTO VALGONO 4/96, QUINDI L'1-BROMO PENTANO QUASI NON SI FORMA, C'È UNA REGIOSELETTIVITÀ QUINDENTISSIMA. COME SI SPIEGA QUESTO? LA PRIMA CASH DIRE, COME SI VEDE IN FIGURA, È CHE LA BROMURAZIONE È MENO ESOTERMICA DELLA CLORURAZIONE. IL POSTULATO DICE CHE PIU' LA REAZIONE È ESOTERMICA, ALLORA L'INTERMEDIO RADICALE È TUTTO SPOSTATO VERSO IL PRODOTTO FINALE, QUESTO CIOE' DICE CHE IL RADICALE SI ESPRIME POCO, QUASI COME SE NON CI FOSSE, UN POCO COME UN RADICALE, SI FORMA SUBITO IL LEGAME CON L'ALCOGENO; IL RADICALE NON HA TEMPO DI ESPRIMERE IL SUO CARATTERE PRIMA RIO O SECONDOARIO. SI DICE CHE IL RADICALE È POCO FORMATO. QUINDI NELLA BROMURAZIONE C'È TEMPO DI FARSI QUESTA COMPARAZIONE, IL RADICALE SI ESPRIME MESSICO E QUESTO SPIEGA LA POTISSIMA PRODUZIONE DI 2-BROMO PENTANO; NELLA CLORURAZIONE INVECE NON C'È IL TEMPO NECESSARIO, IL PRODOTTO FINALE SI È GIÀ FORMATO (PIU' ESOTERMICA).

APRESSO CONSIDERIAMO 1-BUTENO:



SE LO FACCIAMO REAGIRE CON L'ALCOGENO POSSO STA REAGIRE SUL DOPPIO LEGAME (ADDIZIONE) CHE SUL LEGAME SIGMA (SOSTITUZIONE). SE VOGLIO MANTENERE IL LEGAME TI SI USA UN REAGENTE NUOVO, QUINDI IL

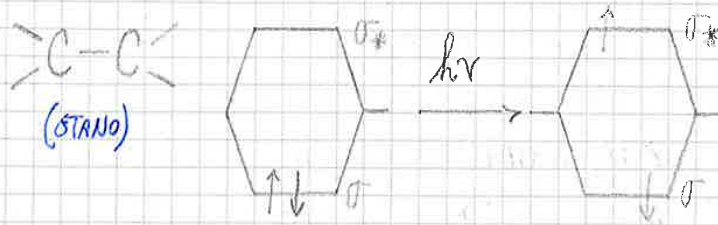
NBS E LO CONDUCO LA REAZIONE IN PRESENZA DI RAGGI ULTRAVIOLETTI:



IN PRESENZA DI LUCE IL DEBOLE LEGAME N-Br SI ROMPE PORTANDO UN RADICALE Br• E QUINDI SI RESICA LA POSSIBILITÀ DI FARSI LA SOSTITUZIONE. LA SOSTITUZIONE PUÒ AVVENIRE OUNQUE, PERÒ C'È ANCHE LA POSSIBILITÀ CHE SI FORMI UN RADICALE ALICICO (UN CARBONIO CON UNO SPINCE UN DOPPIO LEGAME), PARTICOLARMENTE STABILE E PREVIUCIATO.

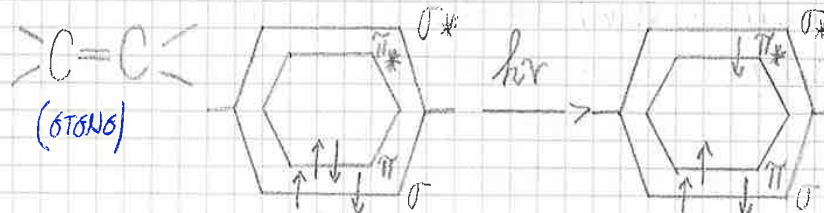
APRESSO USIAMO LA NITRIBIONE; TALE REAZIONE CONSISTE NEL TRATTARE L'IDROCARBURO CON ACIDO NITRICO CHE A 400°C (STATO DI VAPORE) PRODUCE I RADICALI:

PO DI CHLORACALORIS PER MOCS. COSA SUCCEDERÀ ALLA MOLECOLA? INNANZITUTTI NOI SAPPIAMO CHE GLI ELETTRONI SONO LOCALIZZATI SU LIVELLI ENERGETICI BEN PRECISI, OGNIUNO DEI QUALI CON UNA ENERGIA FISSA. QUANDO UNA MOLECOLA RICEVE UNA LUCE ULTRAVIOLETTA, ESSA VIENE ASSORBITA PROVOCANDO UN CAMBIAMENTO DELLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA, OGNUNO L'ELETTRONE SALTA SU UN LIVELLO ENERGETICO MAGGIORE. SE PRIMA LA MOLECOLA ERA STABILE, DOPO AVER ASSORBITO LA LUCE PASSA A QUELLO CHE VIENE CHIAMATO STATO EECITATO. PER POTER FAVORIRE IL SALTO DELL'ELETTRONE, CI SI DEVE FORNIRE UN PACCHETTO DI ENERGIA CORRISPONDENTE AL ΔE . TRA DUE LIVELLI ENERGETICI PIUSPARI, OGNIUNO CON LA PROPRIA ENERGIA. QUINDI L'ENERGIA VIENE QUANTIFICATA E SEMPRE QUESTA ENERGIA IL SALTO NON AVVIENE.



CONSIDERIAMO UN LEGAME σ DELL'ETANO; COME SI PUÒ VEDERE BISOGNA FORNIRE ENERGIA SUFFICIENTE PER FAVORIRE IL SALTO. SPERIMENTALMENTE SI TROVA CHE CON UNA LUCE DI LUNGGHEZZA D'ONDA $\lambda = 135 \text{ nm}$ HO L'ENERGIA NECESSARIA PER

FAVORIRE IL SALTO (LA LUCE SPARISCE, VIENE COMPLETAMENTE ASSORBITA). L'ELETTRONE SALTA DA UN LIVELLO σ AD UNO DETTO σ^* . TUTTAVIA QUESTI SPETTROSCOPIS SONO RISERVATI A RECI SPECIALISTI, IN QUANTO LUNGHEZZE D'ONDA MINORI DI 200 nm SONO DIFFICILI DA IMPIEGARE NELLA PRATICA PERCHÉ OGNI COSA (COMPRESA L'ARIA) ASSORBE LUCE CON QUESTE LUNGHEZZE D'ONDA.



CONSIDERIAMO L'ETENE; LAUORANDO SU UN LEGAME π HO BASTA UNA LUCE DI LUNGGHEZZA D'ONDA 165 nm (MENO ENERGETICA). GLI ELETTRONI π SONO PIÙ LIBERI IN FATTO, BASTA

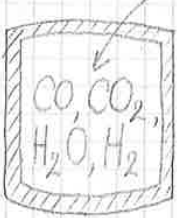
UNO MENO ENERGIA PER FARLI SALTARE DA LIVELLO $\pi \rightarrow \pi^*$. GLI ELETTRONI SOTTO QUESTA ENERGIA LA SUBIRANO, QUELLO PIUSPICO INVECE POSSONO FARE UN SALTO. LA RISONANZA SUCCIDE UN RUOLO IMPORTANTE, IN QUANTO AUMENTANDO LA CONIUGAZIONE È POSSIBILE FAVORIRE ASSORBIMENTI A LUNGHEZZE D'ONDA PIÙ ALTE (PIÙ ALTO È IL NUMERO DEI DOPPI LEGAMI, PIÙ GLI ELETTRONI SONO LIBERI DI MUOVERSI). QUINDI POSSIAMO RICORDARCI QUESTI VALORI: STENOIS (135 nm), ETENOIS (165 nm), 1,3 BUTADIENOIS (217 nm), 6 SATIENOIS (258 nm). QUINDI SI PUÒ GIÀ FARE UN'ANALISI CON QUESTI VALORI: PER ESSEMPIO SE HO UNA LUNGHEZZA D'ONDA DI 258 nm SE SI TRATTA DI UN COMPOUNDO IN PRESENZA DI UN ALCHENOIS; OPPURE DATI DUE VALORI POSSO DIRE CHE QUELLO MAGGIORE È LEGATO AD UN MAGGIORE NUMERO DI LEGAMI π . CON LEGAMI σ SONO COSTRETTO A LAUORARE CON LUNGHEZZE D'ONDA PIÙ ENERGETICHE; SE L'ENERGIA DIMINUISCE POSSO PENSAIRE DI ESSERE IN PRESENZA DI UN SISTEMA CONIUGATO O UN SISTEMA CON DOPPIETTI NON CONIUGATI. INOLTRE I GRUPPI FUNZIONALI CONDIZIONANO DEI SALTI TRATTOLE LUNGHEZZE D'ONDA MAGGIORE DI 200 nm .

INIZIAMO CON LE TERMIENE CROMOFORO UN ATOMO O UN GRUPPO DI ATOMI DI UNA SUTITA MOLECOLARE RESPONSABILI DELL'ASSORBIMENTO; IN PARTICOLARE SONO RESPONSABILI DELLA COLOREAZIONE DI UNA SOSTANZA, IL COLORE IN FATTO È IL RISULTATO CHE CI ARRIVA ALL'OCCHIO DALLA MOLECOLA A RISULTO DELLA TRANSIZIONE ELETTRONICA. QUINDI QUANDO USIAMO UN COLORE STATO FACENDO UNA SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE. INIZIAMO CON LE TERMIENE AUXOCROFI DEI GRUPPI FUNZIONALI CHE INTRODOTTI IN UNA SOSTANZA MODIFICANO L'ASSORBIMENTO DEI CROMOFORI, IN PARTICOLARE POSSONO RINFORZARE IL COLORE, OPPURE SPASTARE LE LUNGHEZZE D'ONDA ASSORBITE DAI CROMOFORI USANDO LUNGHEZZE D'ONDA PIÙ ALTE O MINORI.

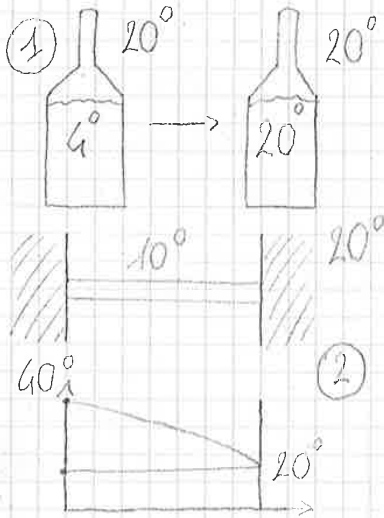
SIAMO PARTITI DAL PRESUPPOSTO CHE QUANDO INVIAMO UNA LUCE VISIBILE, QUESTA PUÒ ESSERE ASSORBITA O NON ASSORBITA, QUINDI LA MOLECOLA NON CONSIDERA TUTTE LE LUNGHEZZE D'ONDA, MA SOLO QUELLE CHE CONDIZIONANO ALL'ELETTRONE DI FARE IL SALTO. PERÒ GLI SPETTIERI IN ASSORBIMENTO IN PRATICA MOSTRANO CHE LA MOLECOLA PUÒ ASSORBIRE MOLTE LUNGHEZZE D'ONDA; QUESTO PERCHÉ NON SI CONSIDERA SOLO L'ENERGIA

L'equilibrio termodinamico si ottiene attraverso la soddisfazione di certe condizioni:

- 1) STATO DI UNIFORMITÀ INTERNA (IN OGNI PUNTO LE PROPRIETÀ SONO UGUALI);
- 2) ASSENZA DI FLUSSI (TUTTO PARI);
- 3) ASSENZA DI FLUSSI ENERGETICI (L'ENERGIA NON TRANSITA TRA SISTEMA E AMBIENTE);
- 4) ASSENZA DI FLUSSI DI MATERIA.
- 5) GLI EFFETTI DEI CAMPI ESTERNI SONO TRASCURABILI (CAMPI GRAVITAZIONALI, ACOUSTICI).



I sistemi isolati evolvono spontaneamente verso condizioni di equilibrio termodinamico; come in questo caso in cui per esempio possono esserci CO, CO₂, H₂O e H₂ e tutto questo dentro un contenitore, isolando il sistema e poi lo lascio andare finché le specie non raggiungono l'equilibrio.



I sistemi chiusi possono succedere come nelle condizioni di equilibrio termodinamico; nel caso (1) abbiamo un liquido chiuso dentro un recipiente a 4°C e lo poniamo a contatto con un ambiente a 20°C; allora il sistema liquido-recipiente scambia calore con l'esterno, quindi la temperatura aumenta, fino a quando non cambia più e si arriva all'equilibrio.

nel caso (2) invece abbiamo due pareti a diversa temperatura tra le quali inseriamo una barretta di metallo a 10°C; la temperatura della barretta cambia nel tempo, fino a quando non si raggiunge un profilo di temperatura lineare tra 20°C e 40°C, si parla di stato stazionario, cioè risultando che in ogni punto la temperatura non è la stessa.

I sistemi aperti invece non sono in grado di raggiungere l'equilibrio, in quanto entra ed esce materia ed energia, quindi le condizioni di equilibrio non si soddisfatta.

Parlando di equilibrio termodinamico parliamo di 3 equilibri: 1) equilibrio meccanico (tutte le parti devono essere bilanciato, tutto pari, niente moto); 2) equilibrio materiale (assenza di flussi diffusivi e di reazioni chimiche che hanno già raggiunto l'equilibrio); 3) equilibrio termico (assenza di flussi termici tra le parti del sistema o tra sistema e ambiente).

Per definire uno stato di equilibrio occorre poter definire un numero abbastanza ridotto di variabili che nel caso di un sistema monofase sono pressione, temperatura e numero di moli di ogni componente; per un sistema multifase servono più informazioni, occorre il numero di moli delle componenti di ogni fase. Se abbiamo un sistema monofase, passando P, T, m le altre proprietà hanno un valore stabilito (U, V, S, p, indice di compressione). Ci sono delle equazioni che legano queste variabili alle altre grandezze, dunque: $V = f_V(P, T, m)$ $p = f_p(P, T, m)$ $U = f_U(P, T, m)$ dette equazioni di stato, mentre (P, T, m) sono dette variabili di stato. Se però considero l'equazione di stato che lega le variabili di stato con le volumi, secondo potrei riscrivere l'equazione $P = f_p(V, T, m)$; prima era le variabili ad essere quella che viene definito funzione di stato, mentre (P, T, m) erano le variabili di stato, mentre ora è P la funzione di stato e (V, T, m) sono le variabili di stato.

Consideriamo due stati: $V(25^\circ, 1 \text{ bar}, 1 \text{ mole}) = 1,5 \text{ L}$ e $V(25^\circ, 1 \text{ bar}, 10 \text{ mole}) = 15 \text{ L}$; si può facilmente osservare che $V = (m) g_V(T, P)$ c'è proporzionalità diretta tra volumi e numero di moli, infatti non a caso il volume è una grandezza che dipende dalla quantità di materia (estensiva); allora come sappiamo dividendo per le moli, si ottiene il volume molare (intensivo): $\bar{V} = g_V(T, P)$ in funzione solo di temperatura e pressione. Ricordiamoci anche la regola delle fasi che infatti ci

VARIABILI O VARIANDO L'ALTRO. PER EVITARE OGNI AMBIGUITÀ SCRIVEREMO:

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_h \quad (\text{SI VARIA } b \text{ TENENDO COSTANTE } h \text{ E SI RIFERISCE ALLA FUNZIONE } A = A(b, h));$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_d \quad (\text{SI VARIA } b \text{ TENENDO COSTANTE } d \text{ E SI RIFERISCE ALLA FUNZIONE } A = A(b, d)).$$

SI POSSONO COLLEGARE LE DERIVATE TRA DI LORO? SI SE CONOSCO $h = h(b, d)$ OUNO O UNA FUNZIONE CHE REGOLA UNA TERZA VARIABILE IN GIOCO CON ALTRE DUE. COME SI PROCEDERÀ?

$A(b, h)$	$h(b, d)$	$A(b, d)$
$F(x, y)$	$y(x, z)$	$F(x, z)$

CONSIDERIAMO $F(x, y)$, ALLORA LA DERIVATA TOTALE SARÀ: $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$; PER L'ALTRA FUNZIONE:

$$dF_{(x,z)} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x dz; \text{ INOLTRE } dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz; \text{ ADDESSO SOSTITUISCO } dy:$$

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

$$= \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz; \text{ USIAMO I NOSTRI COMPONENTI:}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \quad \text{IN QUESTO MODO HO LEGATO PUNTO NI TRA VARIABILI DIVERSE;}$$

COSÌ UN MODO PIÙ USUCALE PER OTTENERE QUESTI RISULTATI:

$$\Rightarrow dF_{(x,y)} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \Rightarrow (\text{IMPOSTO LA COSTANZA DI } z) \Rightarrow \left(\frac{dF}{dz} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \left(\frac{dx}{dz} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{dy}{dz} \right)_x$$

$$\Rightarrow (\text{DIVIDO PARZIALMENTE PER } dx) \Rightarrow \left(\frac{dF}{dz} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \left(\frac{dx}{dx} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{dy}{dx} \right)_x \Rightarrow (\text{SEMPLICIFICAZIONE})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dF}{dz} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left(\frac{dy}{dx} \right)_x \quad (\text{STESSA SOLUZIONE}). \text{ SE INVECE VOGLIO RICAVARE } \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x?$$

$$\Rightarrow dF_{(x,z)} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x dz \Rightarrow (\text{IMPOSTO LA COSTANZA DI } x) \Rightarrow \left(\frac{dF}{dz} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z \left(\frac{dx}{dz} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x \left(\frac{dz}{dz} \right)_x$$

$$\Rightarrow (\text{DIVIDO PARZIALMENTE PER } dz) \Rightarrow \left(\frac{dF}{dz} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z \left(\frac{dx}{dz} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x \left(\frac{dz}{dz} \right)_x \Rightarrow (\text{SEMPLICIFICAZIONE})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \quad (\text{STESSA SOLUZIONE})$$

$$T = T(\tilde{V}, P) : \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}} \right)_P = - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\tilde{V}} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_T \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\tilde{V}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}}$$

SI SCRIVONO IN RELAZIONE A P, T

DEFINIAMO:

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

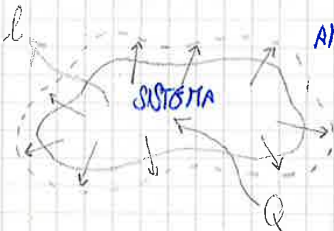
COEFFICIENTE DI ESPANSIONE TERMOICA (QUANDO UN CORPO SI ESPANDE CON LA TEMPERATURA); SEMPRE POSITIVO PERCHÉ IL VOLUME AUMENTA ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA.

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

COEFFICIENTE DI COMPRESSIBILITÀ ISOTERMA (AUMENTA LA PRESSIONE E DIMINUISCE IL VOLUME, QUINDI È NEGATIVO); SI METTE IL SEGNO "-" A PRINCIPIO USANDO POSITIVO.

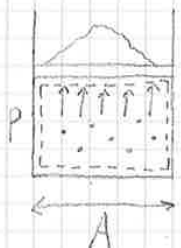
1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: 1) POSSIBILE L'ATTITUZIONE DEL SISTEMA A COMPARE LAVORO; ESISTE UNA PROPRIETÀ ESTENSIVA DELLO STATO DEL SISTEMA, L'ENERGIA E DEFINITA A MENO DI UNA COSTANTE ADDITIVA, CHE SI CONSERVA NELLA TRASFORMAZIONE (NON PUÒ ESSERE NE CREATA NE DISTRUTTA); IL VALORE ASSOLUTO DELL'ENERGIA NON È MISURABILE, MA È MISURABILE LA DIFFERENZA DI ENERGIA TRA DUE STATI; 2) L'ENERGIA È LA SOMMA DEI CONTRIBUTI INTERNA, CINETICA, GRAVITAZIONALE, QUINDI $E = U + K + \Phi = U + m \frac{v^2}{2} + m g h$ CON U LEGATA ALLA STRUTTURA INTERNA MICROSCOPICA. POLO NON TANTO E SI PUÒ VARIARE, MA $\Delta E = \Delta U + \Delta K + \Delta \Phi$; POLO NEGLI STATI TRASPORTEGGIATI ΔK E $\Delta \Phi$ SI POSSONO TRASCURARE, PERCHÉ? CONSIDERIAMO UN SISTEMA DI 1 Kg DI H_2O A $20^\circ C$; CONSIDERIAMO 3 TRASFORMAZIONI DIVERSE:

- A) $v = 0 \rightarrow 100 \text{ m/s}$ (LO ACCELERIAMO) $\Rightarrow \Delta K = m \frac{v_2^2}{2} - m \frac{v_1^2}{2} = 1 \cdot \frac{100^2}{2} = 5000 \text{ J} = 5 \text{ KJ}$;
- B) $h = 0 \rightarrow 100 \text{ m}$ (ALZIAMO A 100 m) $\Rightarrow \Delta \Phi = m g h_2 - m g h_1 = 1 \cdot 9,81 (\approx 10) \cdot 100 = 1000 \text{ J} = 1 \text{ KJ}$;
- C) $T = 20^\circ \rightarrow 30^\circ$ (CAMBIA L'ENERGIA INTERNA) $\Rightarrow \Delta U = m c_v \Delta T = 1 \cdot 4200 \cdot 10 = 42 \text{ KJ}$; COME SI USA PICCOLI VARIAZIONI DI TEMPERATURA PIANO UNIFORME L'ENERGIA INTERNA SI RIGUARDA, RISPETTO LE VARIAZIONI DI ΔK E $\Delta \Phi$ CHE QUINDI SI TRASCURANO.



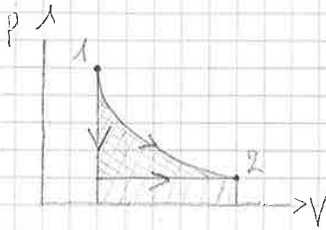
PIÙ MODI CON CUI IL SISTEMA PUÒ SCAMBIARE ENERGIA CON L'AMBIENTE:

- 1) LAVORO: ENERGIA TRASPORTE DAL SISTEMA ALL'ESTERNO PER MEZZI MECCANICI O ELETTRICI (OGNI TIPO DI FORZA CHE AGISCE SU UN CORPO IN MOVIMENTO O SU DELLE CARICHE);
- 2) CALORE: POSITIVO SE ENTRA NEL SISTEMA, NEGATIVO SE ESCI DAL SISTEMA, A CAUSA DI VARIAZIONI DI TEMPERATURA. LAVORO E CALORE ATTRAVERSSANO IL CONTERNO DI UN SISTEMA.

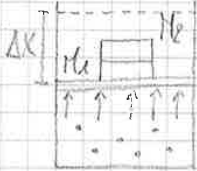


COME SI VARIATA IL LAVORO? IL LAVORO PIÙ COMUNE È QUELLO DOLTO ALL'ESPANSIONE O ALLA DILATAZIONE DEL VOLUME DEL SISTEMA; CASO PIÙ COMUNE È IL CASO DEL CILINDRO MUNITO DI PISTONE: CONSIDERIAMO UNA SITUAZIONE IDEALIZZATA, QUINDI IL PISTONE SCORRE SENZA ATTRITO E CHE SOPRA ABBIAMO UN MUCCHIO DI SABBIA E ASPETTIAMO CHE SI RAGGIUNGA L'EQUILIBRIO; TORNIAMO UN GRAMMULLINO POCO PER VOLTA IN MODO CHE Istantes per istantes L'ESPANSIONE SIA LENTA E QUASI STATICA; IN QUESTO MODO LA PRESSIONE ESERCITATA DAL GAS SUL PISTONE LA SI PUÒ CONSIDERARE COSTANTE (SE LASCIASSI IL CORPO TUTTA LA SABBIA SI INSTABILIZZEREBBERO DEI MOTI E QUINDI NON SI POTREBBE VARIARE LA PRESSIONE); LA FORZA SUL PISTONE È QUINDI $F = P \cdot A$. IL PISTONE SI MUOVE DI UN dx INFINITESIMO (LA FORZA È SEMPRE LA STESSA) E QUINDI POSSIAMO VARIARE IL LAVORO INFINITESIMO FATTO DAL GAS SUL PISTONE CON $dL = F dx = P \cdot A \cdot dx = P \cdot dV$. SIAMO IN CASO DI UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE (ESPANSIONE QUASI STATICA) CON $dL_{rev} = P \cdot dV$ E QUINDI IN UNA TRASFORMAZIONE PER CUI POSSO TORNERE LO STATO INIZIALE, ASPETTARE L'EQUILIBRIO E POI RIMOTTORRE IL MUCCHIO PER OTTENERE

IL LAVORO DIPENDE DA TUTTA LA TRASFORMAZIONE, NON SOLO DAI STATI INIZIALI E FINALI. CONSIDERIAMO DUE TRASFORMAZIONI CHE COLLEGANO =
 NO GLI STESSI STATI INIZIALI E FINALI:



CONSIDERIAMO UNA ISOTERMA, ALLORA IL LAVORO È L'AREA SOTTOSSA ALLA CURVA; SE INVECE CONSIDERIAMO PRIMA UNA ISOCORA (RAPPRESENTAZIONE A VOLUME COSTANTE) E POI ISOBARA (ESPANSIONE A PRESSIONE COSTANTE); L'AREA SOTTOSSA È PIÙ PICCOLA. IL LAVORO NON È UNA FUNZIONE DI STATO.



CONSIDERIAMO UN LAVORO IRREVERSIBILE, ABBIAMO SEMPRE IL NOSTRO CILINDRO CON GAS PISTONE. APPLICHO DUE PESI O ASPETTO CHE IL SISTEMA SI PORTI ALL'EQUILIBRIO. LA PRESSIONE ESERCITATA DAL GAS BILANCIA QUELLA ESERCITATA ALL'ESTERNO DA DUE PESI. QUINDI ALL'EQUILIBRIO SI HA $P_1 A = (M_1 + M_2) g$; SE USIAMO M_2 PULSI DOLCI POTESI CHE INSTANTANEAMENTE NON SONO BILANCIATE, IL PISTONE SCATTA E SI CRESANO DEI VORTICI CHE FAN VARIARE LA PRESSIONE

DA PUNTO A PUNTO; IL PISTONE ACCESORA FINO A QUANDO NON SI RAGGIUNGE L'EQUILIBRIO. QUINDI $P_2 A = M_2 g$, MA IL LAVORO FATTO NON LO POSSO COLLEGARE CON LA PRESSIONE CHE NON È UNIFORME. QUINDI $L_U = M_1 g \Delta x$ QUANDO PASSO UNO STEP IL LAVORO TRAMITE GLI EFFETTI ESTERNI, MA NON DA QUELLI INTERNI.

APPROSSIMO CONSIDERIAMO L'ACQUA GRANDESIMA IN GIOCO, ALLORO IL CALORE. IL CALORE INFINITESIMO PORTATO È PROPORZIONALE ALLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA, QUINDI $dq = C dT$ CON C LA CAPACITÀ TERMICA. ALLORA APPROSSIMO L'UNITÀ DI MISURA CHE UNO SI USATA È LA CALORIA, DEFINITA COME IL CALORE NECESSARIO PER FAR PASSARE 1 g DI ACQUA DA 14,5°C A 15,5°C ALLA PRESSIONE COSTANTE DI 1 atm, QUINDI COME SI USANO È COLLEGATO ALLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA. IL CALORE PORTATO DIPENDE DAL TIPO DI TRASFORMAZIONE:

1) ISOBARA $\Rightarrow dq_p = C_p dT$ CON C_p CAPACITÀ TERMICA A PRESSIONE COSTANTE; TUTTAVIA A VOLTE SI PREFERISCE USARE I CALORI SPECIFICI CON $dq_p = m \hat{c}_p dT$ ($\hat{c}_p = C_p/m$) OPPURE $dq_p = m \tilde{c}_p dT$ ($\tilde{c}_p = C_p/m$) E PERE QUANTO RIGUARDA L'UNITÀ MISURA C_p (J/K), \hat{c}_p (J/mol·K), \tilde{c}_p (J/kg·K).

2) ISOCORA $\Rightarrow dq_v = C_v dT$ CON C_v CAPACITÀ TERMICA A VOLUME COSTANTE; USANDO I CALORI SPECIFICI SI SCRIVERÀ: $dq_v = m \hat{c}_v dT$ (MASSICO) E $dq_v = m \tilde{c}_v dT$ (MOLARE).

$$\Rightarrow \underbrace{C_p = \frac{dq_p}{dT}}_{\text{(PRESSIONE COSTANTE)}} \quad \underbrace{C_v = \frac{dq_v}{dT}}_{\text{(VOLUME COSTANTE)}} \quad C_p > C_v > 0 \text{ (SERVE QUANDO IL SISTEMA IL VOLUME PUÒ SOLO AUMENTARE)}$$

ANCHE IL CALORE PUÒ ESSERE TRASMESSO IN MODO PSEUDOSIBILE O IRREVERSIBILE; PSEUDOSIBILE QUANDO IL CALORE PORTATO PRODUCE UNA VARIAZIONE INFINITESIMA dT DI TEMPERATURA TRAC CHE INSTANTE PER INSTANTE LA TEMPERATURA SIA UNIFORME. PUÒ ESSERE TRASMESSO IN MODO IRREVERSIBILE SE LA VARIAZIONE DI TEMPERATURA È FINITA, LA TEMPERATURA NON È UNIFORME E SI DOVREBBE USARE DEI GRADIENTI.

TORNANDO AL 1° PRINCIPIO: 1) ENERGIA È ESTENSIVA E FUNZIONE DI STATO (NON DIPENDE A COME SI È ARRIVATI A QUELLO STATO);
 2) L'ENERGIA SI CONSERVA (NON VIENE GENERATA).

SE CONSIDERIAMO UN SISTEMA CHIUSO CHE PUÒ SCAMBIARE ENERGIA CON L'AMBIENTE; LE VARIABILI K E Φ SONO TRASCURABILI RISPETTO QUELLA DELL'ENERGIA INTERNA. IN UN SISTEMA COSÌ IMPROBILITÀ LA CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA UO DIPENDE:

$$\Rightarrow \underbrace{q - L}_{\text{(ENERGIA NETTA ENTRANTE)}} = \underbrace{\Delta E}_{\text{(C'È QUELL'ENERGIA CHE È ENTRATA, ALTRA CHE È USCITA)}}; \quad \boxed{q - L = \Delta E \approx \Delta U}$$

C'è relazione tra \tilde{C}_V e \tilde{C}_P TALE CHE:

$$\tilde{C}_P - \tilde{C}_V = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V ; \text{ SAPPIAMO CHE } \tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial (P\tilde{V})}{\partial T}\right)_P ; \text{ QUINDI:}$$

$$\Rightarrow \tilde{C}_P - \tilde{C}_V = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V ; \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V \left(\frac{dT}{dT}\right)_P + \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T \left(\frac{d\tilde{V}}{dT}\right)_P \text{ (IMPOSTO LA}$$

LA ESPRESSIONE IN FUNZIONE DI T E V (SOSTITUIAMO IN RELAZIONE LE DUE VARIABILI))

COSTANZA DI P); ADESSO PUO' PORTARCI SU PER dT:

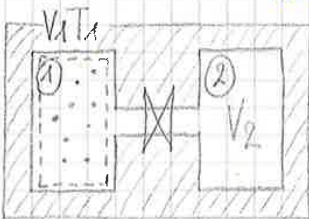
$$\Rightarrow \left(\frac{d\tilde{U}}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V \left(\frac{dT}{dT}\right)_P + \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T \left(\frac{d\tilde{V}}{dT}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P =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

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

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

LEGATO A COME SI ESPANDE ← → DIPENDE DA COME VARIA L'ALTRA INFERNO IN BASE A T E V E UNGUE RESPI-
NITA PRESSIONE INTERNA (DIMENSIONAMENTO E UNA PRESSIONE)

UNO DEI MODI PER VALUTARE $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T$ E' STATO L'ESPERIMENTO DI JOULE; IL RISULTATO PUO' DA $\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_\tilde{U} = \mu_J$ (COEFFICIENTE DI JOULE):



L'ESPERIMENTO DI JOULE PREVEDE DUE COMPARTIMENTI SEPARATI DA UNA VALVOLE CHE ALL'INIZIO E' CHIUSA, IL SISTEMA E' ISOLATO (CALORIFUGO), NON SCAMBIA CALORE CON L'ESTERNO. INIZIAMENTE I DUE COMPARTIMENTI SONO A P.E. GAS; NEL 2 E' UNO FATTO IL VUOTO, QUINDI PRESSIONE ZERO. ALL'INIZIO IL SISTEMA CHE CONSIDERIAMO E' IL GAS IN 1 E QUINDI LO STATO INIZIALE DEL SISTEMA SPERIMENTALE:

$$\begin{cases} T_i = T_1 \\ V_i = V_1 \end{cases}$$

POI APRE LA VALVOLE E IL GAS PASSA IN PARTE IN 2; ASPETTO CHE I MOTI SI SONO STABILITI FINO AL RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO, IN MODO CHE IL SISTEMA SI OMOSGENEIZZI. ALLA FINE LA CINESA DI CONTORNO COMPRENDE ANCHE IL PARTIMENTO 2, IL SISTEMA FINALE SARA' QUINDI:

$$\begin{cases} T_f = T \\ V_f = V_1 + V_2 \end{cases}$$

VUOLIO MISURARE DI NUOVO LA TEMPERATURA; PER POLITA' CASA APPLICHO IL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA SAPENDO CHE IL GAS NON FA CALORE USANDO L'AMBIENTE, NON C'E' UN PISTONE CHE SI MUOVE:

$$\Rightarrow \overset{=0}{q} - \overset{=0}{l} = \overset{=0}{\Delta U} \Rightarrow \Delta U = 0 ;$$

QUINDI SE VUOLIO MISURARE LA DIFFERENZA PRIMA E DOPO L'ESPANSIONE CONSIDERO $T_f - T_i$ E PUO' PER $V_f - V_i$ DA CUI SI OTTIENE:

$$\Rightarrow \frac{T_f - T_i}{V_f - V_i} \approx \left. \frac{dT}{dV} \right|_{U=const} = \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_\tilde{U} \text{ (APPROSSIMAZIONE DEL COEFFICIENTE DI JOULE). PERO' NOI VUOLIAMO } \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T, \text{ COME SI FA?}$$

AUSURMO VISTO CHE PER UNA FUNZIONE DEL TIPO $z = z(x, y)$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \text{ e } \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z ; \text{ USIAMO LA SECONDA RELAZIONE PONENDO } z = \tilde{U}, x = \tilde{V} \text{ e } y = T \text{ E ANDIAMO A SOSTITUIRE SI OTTIENE:}$$

$$l = P dV = P(V_2 - V_1) = P(V_{liq} - V_{sol}) \Rightarrow q_{fus} - P(V_{liq} - V_{sol}) = U_{liq} - U_{sol} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow q_{fus} = (U_{liq} + PV_{liq}) - (U_{sol} + PV_{sol}) = H_{liq}(T_{fus.}) - H_{sol}(T_{fus.}) = m(\tilde{H}_{liq} - \tilde{H}_{sol}) =$$

$$= m \Delta \tilde{H}_{fus}$$

LA ESCALONIS VALES POR OSUI PASSAGGIO USTATO; LA ABITUDINS È QUS LS ENTALPIIS NON DOUTIS A VARIABOUI DI TEMPERATURA SONO DOTTI PURIS CALORIS LATENTIS; QUELLI DOUTI A VARIABOUI DI TEMPERATURIS SONO DOTTI CALORIS SENSIBILIS.

GAS PERFETTI: DUE EQUAZIONI:

$$\begin{cases} P\tilde{V} = RT \text{ (EQUAZIONE DI STATO UCCINOSTRICA)} \quad (1) \\ \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T = 0 \text{ (EQUAZIONE DI STATO TERMOICA)} \quad (2) \end{cases}$$

SE CONSIDERO LA (2) CAPIAMO CHE $\tilde{U} = \tilde{U}(\tilde{V}, T)$ (ENERGIA INTERNA) PER UN GAS PERFETTO È FUNZIONE SOLO DELLA TEMPERATURA. ALL'AUMENTARE DEL VOLUME NON VARIA L'ENERGIA INTERNA. QUINDI PER UN GAS PERFETTO $\tilde{U} = \tilde{U}(T)$ E INOLTRE SI PUÒ DIRE:

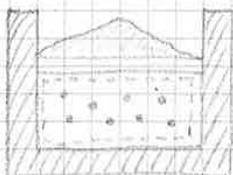
$$\Rightarrow \tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V} = \tilde{U} + RT = \tilde{H}(T)$$

ANCHE L'ENTALPIA DI UN GAS PERFETTO DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA. QUINDI:

$$\tilde{U} = \tilde{U}(T) \Rightarrow \tilde{C}_V = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} \text{ MA CON UN GAS PERFETTO} \Rightarrow \tilde{C}_V = \frac{d\tilde{U}}{dT} \text{ (OBSERVATA TOTALIS)}$$

$$\tilde{H} = \tilde{H}(T) \Rightarrow \tilde{C}_P = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P \text{ MA CON UN GAS PERFETTO} \Rightarrow \tilde{C}_P = \frac{d\tilde{H}}{dT} \text{ (OBSERVATA TOTALIS)}$$

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE QUASISTATICHE (ESPANSIONI):



CONSIDERIAMO SEMPRE UN GAS IDEALE IN UN SISTEMA CHIUSO CON DELLA SABBIA POGGIATA SUL PISTONE; OLTREMO GRADUALMENTE UN GRANELLO ALLA VOLTA PER FAVORIRE L'ESPANSIONE E COSÌ LA PRESSIONE DEL PISTONE CALA. IL SISTEMA È ISOLATO, IL LAVORO DEL GAS SUL PISTONE NON RICHIAMA CALORE DALL'ESTERNO. SUPPONIAMO CHE \tilde{C}_V SIA COSTANTE E NON DIPENDA DALLA TEMPERATURA, QUINDI $\tilde{C}_V = \text{CONSTANTE}$. SCRIVO IL 1° PRINCIPIO:

$$\Rightarrow q - l = \Delta U; \text{ PER UN TRATTO INFINITESIMO DI TRASFORMAZIONE: } dq - dl = dU \Rightarrow \tilde{C}_V = \frac{d\tilde{U}}{dT} \Rightarrow d\tilde{U} = \tilde{C}_V dT$$

$$\Rightarrow dU = m d\tilde{U} \text{ (MOLAS)} \Rightarrow -PdV = m \tilde{C}_V dT \left(P = \frac{mRT}{V} \right) \Rightarrow -mRT \frac{dV}{V} = m \tilde{C}_V dT \text{ (PUÒ POSE T)}$$

$$\Rightarrow -R \frac{dV}{V} = \tilde{C}_V \frac{dT}{T} \Rightarrow -(\tilde{C}_P - \tilde{C}_V) \frac{dV}{V} = \tilde{C}_V \frac{dT}{T} \Rightarrow -\frac{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V}{\tilde{C}_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \text{ CON } \gamma = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_V};$$

$$\Rightarrow -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow -(\gamma - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(\gamma - 1)} = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \Rightarrow \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(\gamma - 1)} \Rightarrow \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma - 1} \text{ ALLA FINE SI OTTIENE:}$$

$$\Rightarrow TV^{\gamma - 1} = T_0 V_0^{\gamma - 1}$$

ES: SERBATOIO RIGIDO & IMPERMEABILE BEN COIBENTATO (NON SCAMBIA CALORE) CON 20 MOLE DI N_2 CHE A T. AMBIENTE È APPROSSIMABILE AD UN GAS IDEALE; ALL'INIZIO HA UNA TEMPERATURA $T = 250K$ ALLA PRESSIONE DI 1 BAR; GLI SI PERMETTE CALORE FINO A QUANDO LA PRESSIONE RADDOPPIA, SAPENDO CHE $\tilde{c}_p = 29,1 J/MOLE K$ & $M_{N_2} = 28,01 g/MOLE$ TRARRE QUESTO CALORE.

$$\begin{cases} P_i = 1 \text{ BAR} \\ T_i = 250K \\ m = 20 \text{ MOLE} \\ V_i = ? \\ \text{(INIZIO)} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_f = 2 \text{ BAR} \\ T_f = ? \\ m = 20 \text{ MOLE} \\ V_f = V_i \\ \text{(FINALE)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow q_v (\text{VAL. COSTANTE}) = \int c_v dT = \int_{T_i}^{T_f} m \tilde{c}_v dT = m \tilde{c}_v (T_f - T_i);$$

$$\tilde{c}_v = \tilde{c}_p - R = 29,01 - 8,3 = 20,7 J/MOLE K; \text{ & } T_f \text{ CORRESI TRARRE:}$$

INIZIO) $P_i V_i = mRT_i$ FINALE) $P_f V_f = mRT_f$; SAPENDO CHE I VALORI INIZIALI & FINALI SONO USUARI POSSIAMO SCRIVERE:

$$\Rightarrow V_i = \frac{mRT_i}{P_i} = V_f = \frac{mRT_f}{2P_i} \Rightarrow \frac{T_i}{P_i} = \frac{T_f}{2P_i} \Rightarrow T_f = 2P_i \frac{T_i}{P_i} = 2T_i; \text{ SOSTITUENDO SI OTTIENE:}$$

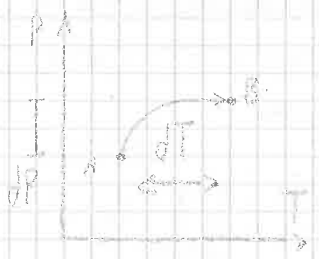
$$\Rightarrow q_v = 20 \cdot 20,7 \cdot (500 - 250) = 20 \cdot 20,7 \cdot 250 = \underline{104 KJ}$$

2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: CI DA INFORMAZIONI SUL RISPETTO LA REVERSIBILITÀ O NONO DELLE TRASFORMAZIONI, MA INMANTOVATO PIU' SEMPLICE LA DEFINIZIONE DI TRASFORMAZIONE REVERSIBILE: IL SISTEMA È INFINITESIMAMENTE VICINO AD UN ALTRO STATO DI EQUILIBRIO, DAL PUNTO DI VISTA DEL CALORE LA DIFFERENZA DI TEMPERATURA TRA INTERNO & ESTERNO DEVE ESSERE INFINITESIMA (ALTEZZA DI TEMPERATURA INFINITESIMA), DAL PUNTO DI VISTA DEL CALORE L'ESPANSIONE DEVE AVER LUOGO IN MANIERA QUASISTATICA; BREVETATO, TEMPERATURA & PRESSIONE HANNO VALORI UNIVOCI. IL 2° PRINCIPIO DICE CHE ESISTE UNA VARIABILE ENTROPIA (S), ESTENSIVA, CHE È UNA FUNZIONE DELLO STATO TERMODINAMICO DEL SISTEMA; IN UNA TRASFORMAZIONE LA SUA VARIABILE È DOVUTA A PIU' TERMI:

$$\Rightarrow dS = dS_e (\text{ESTERNA}) + dS_i (\text{INTERNA}) \text{ QUINDI AD OGNI VARIABILE DI ENTROPIA ASSOCIATO UNA VARIABILE DI ENTROPIA INTERNA ED ESTERNA.}$$

a) UNA PARTE ESTERNA DOVUTA AL CALORE SCAMBIATO DAL SISTEMA CON $dS_e = \frac{dQ}{T}$ → CALORE SCAMBIATO DAL SISTEMA → TEMPERATURA AMBIENTE DELLA SOSTANZA

b) UNA PARTE INTERNA CHE VIENE CONSERVATA & CHE UNO $dS_i = 0$ (REVERSIBILE) & $dS_i > 0$ (TRASFORMAZIONI NATURALI, IRREVERSIBILI). QUINDI IL 2° PRINCIPIO DIPENDE SIA DALL'IRREVERSIBILITÀ DELLA TRASFORMAZIONE, SIA DAL CALORE FORNITO.



CONSIDERIAMO UNA TRASFORMAZIONE INFINITESIMA A → B REVERSIBILE & USIAMO COME SUCCESSO:

I) $dq_{REV} - dl_{REV} = dU$; ADESSO APPLICHIAMO IL 2° PRINCIPIO:

II) $dq_{REV} = TdS$ (IL TERMO INTERNO NON C'È);

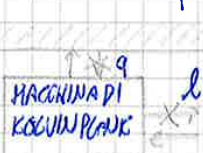
$$\Rightarrow dl_{REV} = TdS - dU. \text{ SE INVECE LA TRASFORMAZIONE È IRREVERSIBILE:}$$

$$I) dq - dl = dU; \text{ II) } dq = TdS - TdS_i \Rightarrow TdS - TdS_i - dl = dU \Rightarrow dl = TdS - dU - TdS_i =$$

$= dl_{REV} - dE_{DISS.}$ (ENERGIA DISSIPATA); L'ENERGIA DISSIPATA FA DIMINUIRE LA CAPACITÀ DI UN SISTEMA A COMPIERE LAVORO; QUINDI IL LAVORO DI UNA TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE È SEMPRE PIU' PICCOLA DELLA TRASFORMAZIONE EQUIVALENTE SE POSSI CONDOTTA IN MODO REVERSIBILE. INOLTRE SI PUÒ INTUIRE CHE IL CALORE TOTALE SCAMBIATO $q = \int_1^2 TdS$ DUVOLTO L'AREA SOTTOESA ALLA CURVA TEMPERATURA-ENTROPIA.

$\Rightarrow q_c \left(-\frac{1}{T_c} + \frac{1}{T_h} \right) = + S_{\text{GENSP.}} > 0$; $\left(-\frac{1}{T_c} + \frac{1}{T_h} \right) < 0$ PERCHÉ $T_h > T_c$; q_c DEVE ESSERE NECESSARIAMENTE
 MINORE DI ZERO; QUINDI UNA MACCHINA IN QUESTO SENSO NON PUÒ FUNZIONARE, MA SARE
 INVECE POSSIBILE TRASPORRE CALORE DALLA SORGENTE PIÙ CALDA A QUELLA PIÙ FREDDA.

IL PRINCIPIO SECONDO KESVIN-PLANCK: IMPOSSIBILE REALIZZARE UNA MACCHINA TERMICA OPERANTE IN MODO CICLO CHE ABBI A CORTO UNICO SC
 POTTO LO SCAMBIO DI CALORE ASSORBENDO CALORE DA UNA SOLA SORGENTE TERMICA.



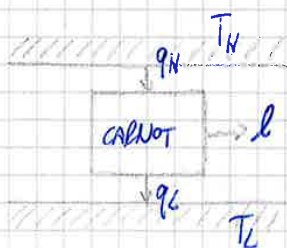
I) $q - l = \Delta S \stackrel{=0}{=} \Rightarrow q = l$;

II) $\int dS = \int \frac{dq}{T} + \int dS_i \Rightarrow \Delta S = \frac{q}{T} + S_{\text{GENSP.}}$;

$\Rightarrow q = -T S_{\text{GENSP.}} < 0$; IL CALORE DEVE ESSERE NEGATIVO; UNA MACCHINA CHE IN
 FISICA NON FUNZIONA IN QUESTO SENSO, MA AL CONTRARIO, QUANDO

SI PUÒ CONVERTIRE CALORE TOTALMENTE IN CALORE, MA NON CALORE TOTALMENTE IN CALORE.

COME SI CONVERTE CALORE IN CALORE? OPERANDO CON PIÙ SORGENTI TERMICHE, IN PARTICOLARE LAVORANDO CON 2 SORGENTI:



SE FACCIAMO IN MODO CHE UNA PARTE DEL CALORE USATO COSTA ALLA SORGENTE A TEMPERATURA PIÙ BASSA,
 ALLORA LA MACCHINA FUNZIONA; MACCHINE PER GENSP. CHE LAVORANO TRA DUE TEMPERATURE SONO MACCHINE
DI CARNOT (MODELLO PIÙ SEMPLICE).

I) $q - l = \Delta S \stackrel{=0}{=} ; q = q_h - q_c \Rightarrow q_h - q_c = l$;

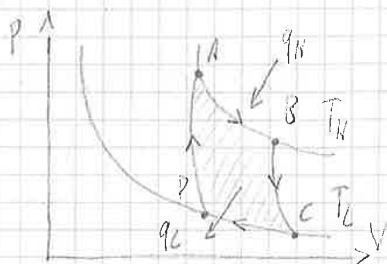
II) $\int dS = \int \frac{dq}{T} + \int dS_i \Rightarrow \Delta S = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_c}{T_c} + S_{\text{GENSP.}} \Rightarrow q_c = q_h - l \Rightarrow$

$\Rightarrow 0 = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_h - l}{T_c} + \frac{l}{T_c} + S_{\text{GENSP.}} \Rightarrow 0 = q_h \left(\frac{T_c - T_h}{T_c T_h} \right) + \frac{l}{T_c} + S_{\text{GENSP.}}$; MOLTIPLICA PER T_c :

$\Rightarrow 0 = q_h \left(\frac{T_c - T_h}{T_h} \right) + l + S_{\text{GENSP.}} \cdot T_c \Rightarrow l = q_h \frac{T_h - T_c}{T_h} - T_c \cdot S_{\text{GENSP.}} \stackrel{=0}{=} \text{(SUPP. RESUSCIBILES)} \Rightarrow$

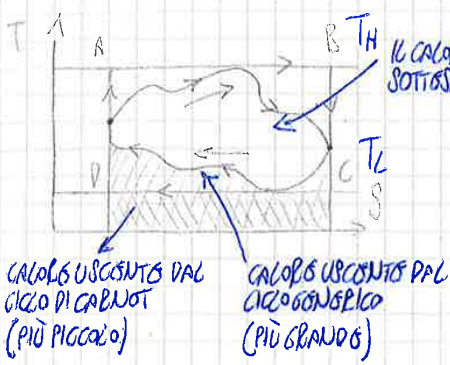
$\Rightarrow \eta = \frac{l}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ con η IL RENDIMENTO; DI TUTTO IL CALORE ASSorbito SOLO η VIENE CONVERTITO IN CALORE; SE LA
 TRASMISSIONE È IRRESUSCIBILE ALLORA POSSIAMO PERCHÉ C'È IL TERMINO $-T_c S_{\text{GENSP.}}$. η È TANTO PIÙ
 ALTO QUANTO PIÙ È BASSO T_c/T_h QUINDI LA QUANTITÀ DEL CALORE È LEGATA ALLA SUA TEMPERATURA.

ANDIAMO A STUDIARE NEL DETTAGGIO UNA MACCHINA DI CARNOT: (RESUSCIBILE)



IL FLUIDO CHE SCAMBIA CALORE È UN GAS IDEALE CON $\tilde{C}_V = \text{CONSTANTE}$; ALLE DUE TEMPERATURE DI CICLO
 SONO COLLOCATE DUE ISOTERMIE. NEL PASSAGGIO A \rightarrow B IL QUINDRO È A CONTATTO CON LA TEMPERATURA
 T_h E LA SOSTANZA POSSA PER LAVORO USARE RIDATA IN MODO CHE LA TEMPERATURA NON CAMBI; QUINDI
 SI TRATTA DI UNA ESPANSIONE ISOTERMA IN CUI B È IL MASSIMO DELL'ESPANSIONE. A QUESTO PUNTO
 PER PORTARE IL SISTEMA ALLA TEMPERATURA T_c (PIÙ BASSA) SI EFFETTUA UNA ESPANSIONE ADIABATI-
CA: ISOLLO IL SISTEMA; L'ENERGIA POSSA NEL CALORE NON USARE RISULTANDO E QUINDI LA

SI PUÒ DIMOSTRARE CHE NESSUN CICLO TERMODINAMICO GENERALE CHE LAUORA TRA DUE SOLENTI HA RENDIMENTO MAGGIORE DI UNA MACCHINA DI CARNOT CHE LAUORA TRA LE DUE STESSO TEMPERATURE:



IL CALORE USCENTE È L'AREA SOTTO LA CURVA

$$\eta = \frac{l}{q_{IN}} = \frac{q_{IN} - q_{OUT}}{q_{IN}} = 1 - \frac{q_{OUT}}{q_{IN}}; \text{ QUESTO È IL RENDIMENTO, ORA NOI SAPPIAMO CHE:}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} q_{OUT}^{(REALI)} > q_{OUT}^{(CARNOT)} \\ q_{IN}^{(REALI)} < q_{IN}^{(CARNOT)} \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{q_{OUT}}{q_{IN}} \right)_{REALI} > \left(\frac{q_{OUT}}{q_{IN}} \right)_{CARNOT}$$

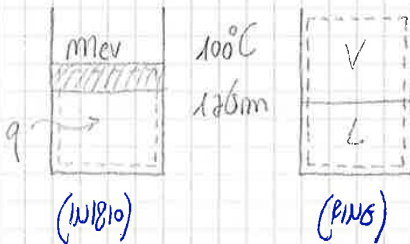
$$\Rightarrow 1 - \left(\frac{q_{OUT}}{q_{IN}} \right)_{REALI} < 1 - \left(\frac{q_{OUT}}{q_{IN}} \right)_{CARNOT}$$

$$\eta_{(REALI)} < \eta_{(CARNOT)}$$

EX 1:



NEGL'ACQUA È IMMERSA UNA RESISTENZA ELETTRICA ATTRAVERSO CUI PASSA UNA CORRENTE DI $I = 0,5 \text{ A}$ CON PIÙ POTENZA DI POTENZIALE $E = 12 \text{ V}$; IL SISTEMA È PORTATO A 100°C E CHE IN 300 S LA MASSA IMPIEVA CHE EVAPORA È $0,498 \text{ g}$. $M_{H_2O} = 18,02 \text{ Kg/Kmols}$, $\rho_L = 957,9 \text{ Kg/m}^3$, $\rho_V = 0,5833 \text{ Kg/m}^3$; DETERMINARE $\Delta \tilde{U}_{SV}$ E $\Delta \tilde{H}_{SV}$. SIAMO A 100°C E A $P = 1 \text{ atm}$.



L'ACQUA IN REAGIRE STESSO E QUINDI SAREBBE UN SISTEMA APERTO, PERÒ $q - l = \Delta U$ UNO DEI SISTEMI CHIUSI; SI CONSIDERA UN TEMPO ESSENZIALMENTE IN CUI ABBIAMO SOLO ACQUA; DI QUESTA MASSA SOLO IMPIEVA HA VARIATO LA SUA ENTALEPIA, IL RESTO NON HA CAMBIATO ENTALEPIA. IL VAPORE SI SPosta IN ALTO IL GAS SOSTANTANTE, FACENDO LAUORO:

$$\Rightarrow q - l = \Delta U \text{ con } \dot{q} = EI \Rightarrow q = EI \Delta t \text{ e } l = P(V_f - V_i);$$

$$\Rightarrow EI \Delta t - P(V_f - V_i) = \Delta U = U_f - U_i \Rightarrow \underbrace{(U_f + PV_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + PV_i)}_{H_i} = \underbrace{EI \Delta t}_{q_P} \text{ (CALORE DI SUAPORAZIONE)}$$

$$\Rightarrow EI \Delta t = H_f - H_i = m_{SV} \tilde{H}_{SV} = \frac{m_{ev}}{M_{H_2O}} \Delta \tilde{H}_{SV} \Rightarrow \Delta \tilde{H}_{SV} = \frac{EI \Delta t}{m_{ev}/M_{H_2O}} = 40650 \text{ J/molcs};$$

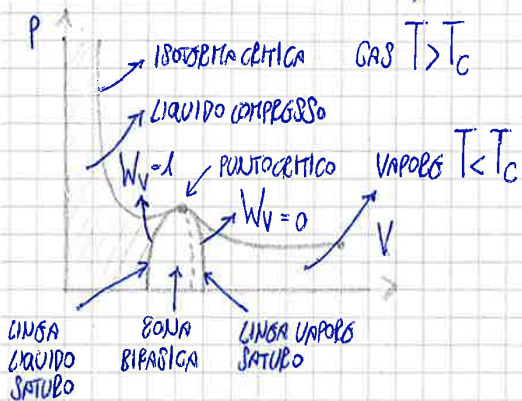
$$\Rightarrow \Delta \tilde{H}_{SV} = \tilde{H}_V - \tilde{H}_L = \tilde{U}_V + P\tilde{V}_V - \tilde{U}_L - P\tilde{V}_L \Rightarrow (\tilde{U}_V - \tilde{U}_L) + P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L) = \Delta \tilde{U}_{SV} + P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L)$$

$$\Rightarrow \Delta \tilde{U}_{SV} = \Delta \tilde{H}_{SV} - P(\tilde{V}_V - \tilde{V}_L) = \Delta \tilde{H}_{ev} - PM_{H_2O} \left(\frac{1}{\rho_V} - \frac{1}{\rho_L} \right) = 34250 \text{ J/molcs}.$$

(N.B) $\tilde{V}_V = M_{H_2O} \hat{V}_V = \frac{M_{H_2O}}{\rho_V}$ IL VOLUME MOLARE (VOLUME DI UNA MOLE) SAREBBE LA MASSA DEL VOLUME DIVISO LA DENSITÀ DEL VAPORE. INOLTRE USARE LE GRANDIZZE DEL S.I.:

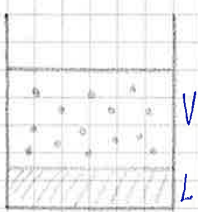
$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; M_{H_2O} = 0,01802 \text{ Kg/molcs}.$$

L'ISOTERMA INIZIA A PARTIRE DALLA CONCAVITÀ, QUINDI NON SI COMPORTA PIÙ COME UN GAS IDEALE. SE CONSIDERIAMO UNA ISOTERMA ALLA TEMPERATURA = TUBA POCO PUNTO CRITICO, IL VOLUME DIMINUISCE E LA CORBA È ANCORA PIÙ ACCENTUATA; SI HA UN PUNTO DI TANGENTE ORIZZONTALE DOVE CAMBIA LA CONCAVITÀ DELLA CURVA E QUESTO PUNTO È IL PUNTO CRITICO. SE PARTO DA UNA TEMPERATURA ANCORA PIÙ BASSA ALLORA SI AUMENTA LA PORTATA DEL LIQUIDO: STO COMPATTANDO IL LIQUIDO FINO AD ARRIVARE AL PUNTO E DOVE INIZIANO A PRENDERSI LE PRIME GOCCE DI LIQUIDO, QUINDI AL PUNTO E CORRISPONDE ALLA CONDIZIONE DI LIQUIDO SATURO; DAL PUNTO E LA PRESSIONE NON VARIA PIÙ (LINEA ORIZZONTALE) E QUESTA PRESSIONE RAPPRESENTA LA TENSIONE DI VAPORE ALLA TEMPERATURA T_G (EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE). CONTINUANDO A COMPATTARE ARRIVO AD AVERE TUTTO IL LIQUIDO A CUI CORRISPONDE IL PUNTO F (L'ULTIMA BOLLA DI VAPORE È SPARITA) E SIAMO IN CONDIZIONI DI LIQUIDO SATURO. SE DAL PUNTO F COMPIUTO ANCORA IL VOLUME CAMBIA POCO CON LA PRESSIONE (LIQUIDO INCOMPRESSIBILE) E QUINDI LA CURVA SALE RAPIDAMENTE. QUINDI IL PUNTO E SI TROVA SULLA LINEA DI VAPORE SATURO, IL PUNTO F SULLA LINEA DI LIQUIDO SATURO.



IL GAS VIENE DEPRIMO UN POUO CIO PÙ È POSSIBILE LIQUIDIFATTO TRAVOTO UNA COMPRESSIONE E UNA VARIAZIONE DI TEMPERATURA, INOLTRE ESSE SI TROVA AD UNA TEMPERATURA MAGGIORE DI QUELLA CRITICA. IL VAPORE INVECE SI TROVA AD UNA TEMPERATURA MINORE DI QUELLA CRITICA E PÙ È POSSIBILE LIQUIDIFATTO CON UNA SEMPLICE COMPRESSIONE. NELLA BONA BIFASICA COESISTONO LA FASE LIQUIDA E VAPORE; IN ESSA ABBIAMO UN SALTO DI PROPRIETÀ (DA VAPORE A LIQUIDO) E IL PUNTO DI MASSIMO È IL PUNTO CRITICO. SI DEFINISCE LA FRAZIONE DI VAPORE W_V LA FRAZIONE DI VAPORE NEL SISTEMA E VALORE $W_V = 1$

SULLA LINEA DI VAPORE SATURO (SOLO VAPORE) È VALORE $W_V = 0$ SULLA LINEA DI LIQUIDO SATURO (SOLO LIQUIDO).



$$\begin{cases} \tilde{V}_V = \tilde{V}_V \cdot s(T_G) = \tilde{V}_E \\ \tilde{V}_L = \tilde{V}_L \cdot s(T_G) = \tilde{V}_F \end{cases}$$

NELLA BONA BIFASICA ABBIAMO SOLO UN GRADO DI LIBERTÀ (T_G) A CUI CORRISPONDE LA PRESSIONE P_G , QUINDI LE CONDIZIONI DI STATO NON CAMBIANO.

$$\Rightarrow V = m_L \tilde{V}_L + m_V \tilde{V}_V = (m_V + m_L) \tilde{V} \text{ con } \tilde{V} \text{ IL VOLUME}$$

MOLE IN QUANTO NELLA BONA BIFASICA ABBIAMO SIA LIQUIDO CHE VAPORE. LA FRAZIONE DI VAPORE È:

$$\Rightarrow W_V = \frac{m_V}{m_V + m_L} \text{ se } m_L = 0 \text{ (VAPORE SATURO)} \Rightarrow W_V = 1.$$

STABILIAMO \tilde{H} E \tilde{U} IN DUE CASI SEMPLICI:

1) GAS IDEALI: $\begin{cases} \tilde{H} = \tilde{H}(T) \\ \tilde{U} = \tilde{U}(T) \end{cases}$ CON L'ENTALPIA: $\frac{d\tilde{H}}{dT} = \tilde{c}_p \Rightarrow d\tilde{H} = \tilde{c}_p dT$; INTEGRANDO: $\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_p dT$ CON \tilde{c}_p IN GENERALE FUNZIONE DELLA TEMPERATURA, MA SE \tilde{c}_p POSSO COSTANTE PER DIFFERENZE DI TEMPERATURA NON TROPPO ECCEPTE ALLORA SI POETÀ FUORI DALL'INTEGRALO:

$$\Rightarrow \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \tilde{c}_p (T_2 - T_1);$$

PERÒ QUANDO UNA RAPPRESENTAZIONE DI ENTALPIA È A ME INTERESSOSA IL VALORE ASSOLUTO DELL'ENTALPIA; BASTA UNA CONDIZIONE DI RIFERIMENTO, QUINDI UNA TEMPERATURA DI RIFERIMENTO. ASSUNTA L'ENTALPIA DI RIFERIMENTO AUTOMATICAMENTE È

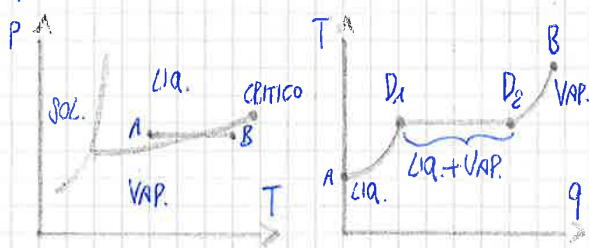
PARATA L'ENTALPIA IN OGNI PUNTO:

$$\Rightarrow \tilde{H}(T) - \tilde{H}_{REF} = \int_{T_{REF}}^T \tilde{c}_p dT = \tilde{c}_p (T - T_{REF}).$$

2) IN UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA:

$$\Rightarrow dS = \frac{dq}{T} + dS_{irr} = 0 \text{ (SE REVERSIBILE)} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0;$$

3) NEI CAMBIAMENTI DI FASE:



A NOI INTERESSA CALCOLARE ΔS TRA D_1 E D_2 A TEMPERATURA COSTANTE, SE CONDUCIAMO L'EVAPORAZIONE IN CONDIZIONI REVERSIBILI;

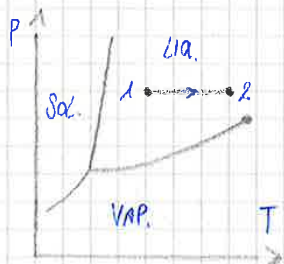
$$\Rightarrow dS = \frac{dq}{T} + dS_{irr} = 0; \text{ INTEGRANDO:}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = \int \frac{dq}{T_{ev}} = \frac{1}{T_{ev}} \int dq = \frac{q_{ev}}{T_{ev}} =$$

= (IL CALCOLO DI EVAPORAZIONE SI CALCOLA COME $m \Delta \tilde{H}_{ev}$) = $m \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T_{ev}} = m \Delta \tilde{S}_{ev}$; LA RELAZIONE FINALE SARÀ:

$$\Rightarrow \Delta \tilde{S}_{ev} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ev}}{T_{ev}} \text{ (STESSA COSA PER LE ALTRE TRASFORMAZIONI, COME LA FUSIONE)}$$

4) VARIAZIONE DI TEMPERATURA A PRESSIONE COSTANTE: (SENZA PASSAGGIO DI FASE)



QUINDI ABBIAMO UNA ISOBARA E VOGLIO VALUTARE ΔS (ESPANSIONE ISOBARA REVERSIBILE):

$$\Rightarrow dS = \frac{dq_p}{T} = \frac{c_p dT}{T} \text{ (INFATTI } c_p = \frac{dq}{dT}) = m d\tilde{S} = m \tilde{c}_p \frac{dT}{T};$$

$$\Rightarrow d\tilde{S} = \tilde{c}_p \frac{dT}{T}; \text{ INTEGRANDO: } \Delta \tilde{S} = \int d\tilde{S} = \int_1^2 \tilde{c}_p(T, P) \frac{dT}{T} = \tilde{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ (SE } \tilde{c}_p \text{ NON DIPENDE DALLA TEMPERATURA).}$$

5) TRASFORMAZIONE GENERIC DI UN GAS PERFETTO: $(m, T_1, \tilde{V}_1) \rightarrow (m, T_2, \tilde{V}_2)$ MONOCOMPONENTE (PULCISTANTI)

PER PRIMA COSA DOBBIAMO FISSARE TRE IPOTESI:

- (A) DEVE ESSERE UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE CHE UNISCA I DUE STATI;
- (B) DEVE ESSERE UN GAS PERFETTO;
- (C) IL LAVORO COMPILTO DAL SISTEMA SULL'AMBIENTE DEVE ESSERE SOLO IL VOLUME;

SI PARTE DAL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

$$dq - dl = dU; \text{ IN UN GAS PERFETTO } \frac{dU}{dT} = c_v \Rightarrow dU = c_v dT \text{ (A); } dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow dq = T dS \text{ (B); } dl = PdV \text{ (C)}$$

$$\Rightarrow T dS - PdV = c_v dT \Rightarrow m T d\tilde{S} - PdV m = m \tilde{c}_v dT \Rightarrow T d\tilde{S} = \tilde{c}_v dT + Pd\tilde{V}; \text{ DIVIDO PER } T:$$

$$\Rightarrow d\tilde{S} = \frac{P}{T} d\tilde{V} + \tilde{c}_v \frac{dT}{T}; \text{ SI SCEGLIE LA PRESSIONE IN FUNZIONE DI VOLUME E TEMPERATURA E LA RELAZIONE È QUESTA:}$$

$$\Rightarrow d\tilde{S} = R \frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}} + \tilde{c}_v \frac{dT}{T} \quad P = \frac{RT}{\tilde{V}};$$

ORA PER POTER VALUTARE LA DIFFERENZA DI ENTROPIA COME AL SOLITO SCEGLIAMO UN PERCORSO SEMPLICE CHE COLLEGA I DUE STATI E CALCOLIAMO LA DIFFERENZA DI ENTROPIA (È UNA FUNZIONE DI STATO):

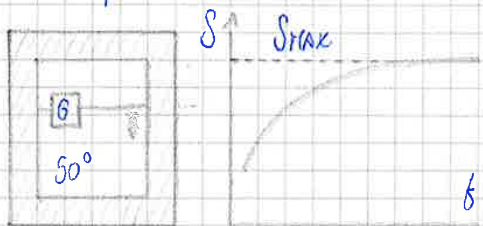
$$\Rightarrow \Delta S_{mix} = m_A R \ln \frac{1}{x_A} + m_B R \ln \frac{1}{x_B}; \text{ ADESSO MATRICO E' EQUIPO PER } (m_A + m_B):$$

$$\Rightarrow \Delta S_{mix} = (m_A + m_B) \left[\frac{m_A R}{m_A + m_B} \ln \frac{1}{x_A} + \frac{m_B R}{m_A + m_B} \ln \frac{1}{x_B} \right] = (m_A + m_B) R \left[-x_A \ln x_A - x_B \ln x_B \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta \tilde{S}_{mix} = -R \left[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right] \text{ è POSITIVO PERCHÉ } x_A < 1 \Rightarrow \ln x_A < 0.$$

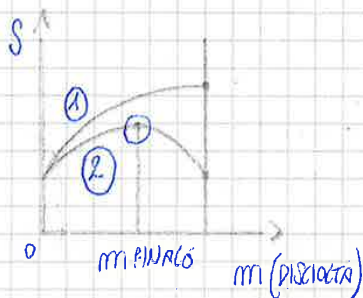
ADESSO CERCHIAMO DI DETERMINARE LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO TERMODINAMICA A PARTIRE DA 1° E DAL 2° PRINCIPIO; AUSILIANDO UNO CHE:

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_i \text{ con } dS_i = 0 \text{ (TRASPORTAZIONI REVERSIBILI)} \text{ e } dS_i \neq 0 \text{ (TRASPORTAZIONI NATURALI)}.$$



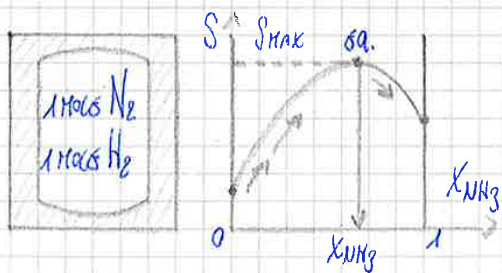
CONSIDERIAMO UN SISTEMA ISOLATO IN CUI QUINDI $dq = 0$ E QUINDI $dS_i \geq 0$ L'ENTROPIA CRESCEVA INTERMITTENTE. ABBIAMO UN TINO CON DELL'ACQUA A 50°C, CI BUTTIAMO DENTRO UN CUBETTO DI GHIACCIO E POI ISOLIAMO TUTTO. COME SI SVOLGE L'ENTROPIA NEL TEMPO? SE POTESSIMO FARE UN DIAGRAMMA ENTROPIA-TOTIP

PO USAREMO CHE MOSTRA IL SISTEMA SVOLTO, L'ENTROPIA AUMENTA FINO A RAGGIUNGERE UNO STATO STAZIONARIO DI EQUILIBRIO.

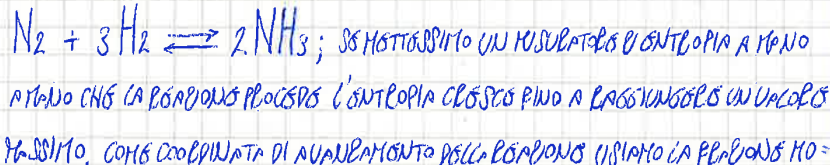


SE POTESSIMO RIPETERE L'ENTROPIA IN DIPENDENZA DELLA MASSA DI GHIACCIO O SCIOLTA ALLORA NELLA CURVA (1) ABBIAMO IL CASO IN CUI TUTTO IL GHIACCIO SI È SCIOLTO, QUINDI LA MASSA DI SCIOLTA È UGUALE ALLA MASSA INIZIALE DEL CUBETTO; IL MASSIMO È L'ULTIMO PUNTO DELLA CURVA A CUI CORRISPONDE IL MASSIMO DI ENTROPIA, QUESTO È LO STATO DI EQUILIBRIO. NELLA CURVA (2) ABBIAMO IL CASO IN CUI NON TUTTO IL GHIACCIO SI È SCIOLTO, LA CURVA RAGGIUNGE UN MASSIMO E POI SCENDE; INFATTI SE PRO

VASSIMO A SCIOLGERSI ANCORA GHIACCIO L'ENTROPIA DIMINUIREBBE, COSA CHE NON È POSSIBILE PER IL 2° PRINCIPIO (LA TRASPORTAZIONE NON SAREBBE SPONTANEA E NATURALE).



ADESSO ABBIAMO 1 MOLE DI N2 E 3 MOLE DI H2 IN UN BAMBINO; CHIUDIAMO E ISOLIAMO IL SISTEMA, LE MOLE INIZIANO A REAGIRE TRA DI LOCO:



LABE DELL'AMMONIACA: ALL'INIZIO È ZERO, POI CRESCE E AUMENTA E SE TUTTI I REAGENTI SI CONSUMANO E RIMANNO SOLO AMMONIACA, SE UNA VOLTA RAGGIUNTO L'EQUILIBRIO ANDASSIMO AVANTI NELLA REAZIONE, QUESTA NON SAREBBE NATURALE E L'ENTROPIA DIMINUISCE (NON CONSENTITO).

STESSA COSA SE PARTISSI DALL'AMMONIACA, L'ENTROPIA AUMENTA FINO A UN VALORE MASSIMO E POI SI RITORNA.

PERÒ A MANO A MANO CHE LA REAZIONE AVANZA TEMPERATURA E PRESSIONE CAMBIANO (LA REAZIONE PUÒ ESSERE ENDOTERMICA O ESOTERMICA), PERÒ A NOI INTERESSA UN SISTEMA IN CUI TEMPERATURA E PRESSIONE SONO FISSATE E RIMANNO COSTANTI; QUINDI CI SERVONO DELLE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO ANCHE PER SISTEMI VICINO ALLA REAZIONE. CONSIDERIAMO UN SISTEMA CHIUSO CHE COMPLE SCIO LAUREA E USIAMO IL PRIMO E IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

$$\Rightarrow TdS - TdS_i - \underline{dU} - PdV = dU \Rightarrow dU = -dU - TdS - PdV - TdS_i;$$

ADesso SUPPONIAMO E OSSERVO IN CONDIZIONI DI TEMPERATURA E PRESSIONE COSTANTE:

$$\Rightarrow dU = -d(U - TS + PV) - TdS_i = -dG - TdS_i \rightarrow \text{ENERGIA DISSIPATA};$$

$\Rightarrow \underline{U} = -\Delta G - E_{\text{DISSIPATA}}$ NOI SAPPIAMO CHE G È UNA FUNZIONE DI STATO, L'ENERGIA DISSIPATA INVECE OVVIAMENTE DIPENDE DALLA TRASFORMAZIONE. LA TRASFORMAZIONE CHE DÀ IL MASSIMO DEL LAVORO UTILE È QUELLA IN CUI SI HA CHE L'ENERGIA DISSIPATA È ZERO, QUINDI $E_{\text{DISSIPATA}} = 0$:

$$\Rightarrow \underline{U} = -\Delta G. \text{ questo è l'altro significato dell'energia libera di Gibbs (T, P costanti).}$$

IN UN SECONDO CASO INVECE ABBIAMO UNA TRASFORMAZIONE A T, V COSTANTE DA CUI DERIVA CHE $dV = 0 \Rightarrow PdV = 0$ (QUINDI IL LAVORO DI VOLUME VALE ZERO):

$$\Rightarrow dU = -d(U + TS) - TdS_i \Rightarrow \underline{U} = -\Delta A - E_{\text{DISSIPATA}} \text{ LA TRASFORMAZIONE CHE DÀ IL MASSIMO DEL LAVORO UTILE IN UNA TRASFORMAZIONE A TEMPERATURA E VOLUME COSTANTI È QUELLA IN CUI L'ENERGIA DISSIPATA VALE ZERO:}$$

$$\Rightarrow \underline{U} = -\Delta A. \text{ questo è l'altro significato dell'energia libera di Helmholtz (T, V costanti).}$$

QUINDI LE VARIABILI CHE CI SERVIRANNO SONO T, V, P, U, H, S, A, G; T, V, P SONO VARIABILI FISICHE CHE SI POSSONO MISURARE DIRETTAMENTE. PER QUANTO RIGUARDA L'ENERGIA INTERNA E L'ENTALPIA, IL VALORE ASSOLUTO DI QUESTE DUE GRANDezze NON SI MISURA DIRETTAMENTE MA ASSOLUTI VALORI DI UESI A SECONDA DELLA CONVENZIONE, IN PATTI U E H SONO DITTE GRANDezze CONVENZIONALI, MA INVECE ΔU E ΔH SONO MISURABILI DIRETTAMENTE E QUINDI SONO FISICHE. PER ESSEMPIO $\Delta H = \Delta U(\text{FISICO}) + \Delta(PV)(\text{FISICO})$. E LE ALTRE TRE INVECE?

$\Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_{\text{GEN}}$. SE LA TRASFORMAZIONE È REVERSIBILE IL CALCOLO SI PUÒ MISURARE, COME ANCHE LA TEMPERATURA, L'ENERGIA DISSIPATA VALE ZERO E QUINDI ΔS È MISURABILE (FISICA); IL VALORE ASSOLUTO DI S INVECE DIPENDE DALLA CONVENZIONE CHE PUÒ ESSERE DISCRETA DA QUELLA DI U E H PERCHÉ L'ENTALPIA NON È LEGATA A QUESTO. COSA SI PUÒ DIRE DELLE DERIVATE DI QUESTE TRE? (H, S, U)

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \text{LIMITO } \frac{\Delta U(\text{FISICA})}{\Delta T(\text{FISICA})} \text{ QUINDI TUTTE LE DERIVATE DI ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA INTERNA SONO FISICHE.}$$

CONSIDERIAMO A $\Rightarrow A = U - TS$ CHE SI DEVE BENE PENSARE DUE CONVENZIONI, UNA PER U E UNA PER S, IN INVECE:
 $\Rightarrow \Delta A = \Delta U - T\Delta S$ SE LA TEMPERATURA È COSTANTE ΔU E ΔS SONO GRANDezze FISICHE E QUINDI ΔH È FISICA, MA SE INVECE ABBIAMO DUE STATI A DUE TEMPERATURE DIVERSE: $\Delta A = A_2 - A_1 = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$ NON COMPARE ΔS E QUINDI IN QUESTO CASO ΔA NON È FISICA, MA DIPENDE DALLA CONVENZIONE. STESSA COSA VALE PER ΔG : QUINDI IN CONVENZIONI A E G SONO CONVENZIONALI, INVECE ΔA E ΔG SONO FISICHE SOLO SE PER STATI ISOTERMI, ATTRIBIMENTI SONO CONVENZIONALI.

QUINDI LE INFORMAZIONI CHE ABBIAMO A DISPOSIZIONE SONO QUELLE CHE ABBIAMO INDICATO COMPLESSAMENTE DUE GRANDezze CHE DIPENDONO DA QUELLO, QUINDI C_p E C_v . VOGLIO RICAVARE LE EQUAZIONI DI STATO IN RELAZIONE ALLE VARIE COMBINAZIONI DI STATO. QUINDI CERCHEMOSI DI CAPIRE COME VARIANO LE PROPRIETÀ AL VARIARE DELLE PROPRIETÀ PER IL SISTEMA CONSIDERANDO LE MOI COSTANTI (NESSUNA REAZIONE CHIMICA); PER ESSEMPIO $V = V(P, T, m)$ CON m FISSO QUINDI NON SI CONSIDERA, MA COMunque PARTI DUE VARIABILI DI STATO, LA TERZA È DATA,

CONSIDERIAMO LA 1^a EQUAZIONE DI GIBBS CHE ESPRIME IL DIFFERENZIALE DELL'ENERGIA INTERNA: GUARDANDO L'EQUAZIONE SI VEDRE CHE L'ENERGIA INTERNA DIPENDE DA ENTALPIA E VOLUME, QUINDI $U(S, V)$. SCRIVIAMO IL DIFFERENZIALE TOTALE:

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

ADesso PACCIAMO LA STESSA COSA CON LA 2^a EQUAZIONE DI GIBBS CHE ESPRIME IL DIFFERENZIALE DELL'ENTALPIA:

$$\Rightarrow dH(S, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}_{-V} dP = TdS + VdP;$$

ADesso PACCIAMO LA STESSA COSA CON LE ULTIME DUE FORME DI ENERGIA:

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

$$\Rightarrow dG(T, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_{V} dP = -SdT + VdP;$$

QUINDI ABBIAMO TROVATO ALTRI RELAZIONI IMPORTANTI CHE ORA RIASSUMIAMO:

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

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

ADesso SUPPONIAMO DI AVERE UNA FUNZIONE A DUE VARIABILI $f(x, y)$, IL TEOREMA DI SCHEFFER CI DICE $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$. OUNDO POSSO CAMBIARE L'ORDINE DELLE DERIVATE PARZIALI SENZA UBIARE IL RISULTATO.

$$df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}_{M(x, y)} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}_{N(x, y)} dy = M(x, y) dx + N(x, y) dy; \text{ QUINDI IN BASE AL TEOREMA DI SCHEFFER SI OTTIENE:}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial N}{\partial x} \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y}$$

ADesso APPROCIAMO QUESTO PRINCIPIO ALLE 4 EQUAZIONI DI GIBBS:

$$1) dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V};$$

$$df = \overset{\uparrow}{M} dx + \overset{\uparrow}{N} dy$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V; \text{ ALCA FINIS DI OTTIENES: } V \cdot \alpha \text{ (VOLANDO)}$$

$$\Rightarrow dH = c_p dT + [-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V] dP \text{ (2ª RELAZIONE)}$$

$$3) S(T, P) \Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{c_p/T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP; \text{ IN FATTI } c_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P T.$$

$$\Rightarrow dS(T, P) = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \text{ (3ª RELAZIONE)}$$

PERÒ CORTO SAPPIAMO L'ENTROPIA SI PUÒ SCRIVERE ANCHE IN RELAZIONE A TEMPERATURA E VOLUME:

$$S(T, V) \Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{c_v/T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV; \text{ IN FATTI } c_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V T.$$

$$\Rightarrow dS(T, V) = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \text{ (3ª RELAZIONE BIS)}$$

INOLTRE dA E dG SONO GIÀ SCritti IN RELAZIONE RISPETTIVAMENTE DI T, V E T, P QUINE SONO GIÀ CALCOLATI.

EFFETTO DELLA VARIABILE DI TEMPERATURA: IN UNA FUNZIONE DI STATO LA VARIABILE DI TEMPERATURA NON È TROPPO SCABILE, BASTI PENSARSI A c_v E c_p CHE DIPENDONO POCCHISSIMO DALLA TEMPERATURA.

EFFETTO DELLA VARIABILE DI PRESSIONE: DIPENDE SIA DALLA RELAZIONE E DALLA SOSTANZA IN GIOCO, IN PARTICOLARE CON UN GAS IDEALE NOI SAPPIAMO CHE L'ENERGIA INTERNA E L'ENTALPIA NON DIPENDONO DALL'EFFETTO DELLA PRESSIONE, QUINDI $\Delta U, \Delta H = 0$. PER UN GAS REALE C'È UN CERTO EFFETTO DELLA PRESSIONE, MODERATO, MA NON IMPORTANTI DELLA TEMPERATURA, MA C'È. PER UN LIQUIDO, L'EFFETTO DELLA PRESSIONE È TRANSCURABILE PER ΔU E ΔH PER PRESSIONI MINORI DI 10 BAR. PER I SOLIDI L'EFFETTO DELLA PRESSIONE È ANCORA PIÙ PICCOLO, TRANSCURABILE PER PRESSIONI MINORI DI 100 BAR. SULL'ENTROPIA PER I GAS IDEALI L'EFFETTO NON È PICCOLO. GUARDIAMO MODELLO:

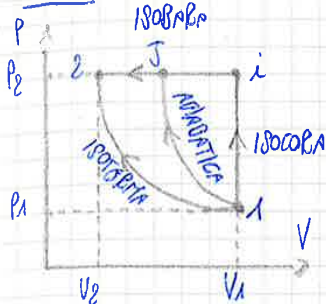
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{mRT}{P}\right) = \frac{mR}{P} = \frac{V}{T} \text{ PER UN GAS IDEALE QUESTO TORCONE È GRANDE.}$$

AVENDO CALcolato IL CALCOLO $c_p - c_v$ MA CI SERVANO POTENTI PERCHÉ NON RIUSCIAMO A VALUTARE $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$; ADDESSO INVECE ABBIAMO TUTTO CO' INFORMAZIONI PER CALCOLARE QUESTA DIFFERENZA:

$$\Rightarrow c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{T \alpha}{K}\right) \cdot V \alpha = \boxed{TV \frac{\alpha^2}{K}}$$

QUESTA DIFFERENZA È IMPORTANTI COL LIQUIDI E COL GAS, TRAMIS CHE CON L'ACQUA, IN QUANTO NEL CASO DELL'ACQUA c_p E c_v SONO

EX 1. : VALUTARE LAVORO E CALORE FORNITO COMPLETAMENTO SMOU DI ARIA DA $P_1 = 0,2 \text{ atm}$ e $T_1 = 20^\circ\text{C}$ A $P_2 = 2,0 \text{ atm}$ e $T_2 = 20^\circ\text{C}$.



① $P_1 = 0,2 \text{ atm} = 0,20265 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_1 = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$

$V_1 = mRT_1/P_1 = 0,6013 \text{ m}^3 = 601,3 \text{ l}$

② $V_i = V_1 = 601,3 \text{ l}$

$P_i = P_2 = 2,0265 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_i = P_i V_i / mR = 2931,28 \text{ K}$

② $P_2 = 2 \text{ atm} = 2,0265 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_2 = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$

$V_2 = mRT_2/P_2 = 60,13 \text{ l}$

③ $P_J = P_2 = 2,0265 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$V_J = ?$
 $T_J = ?$

ISOTERMO: $dL = PdV \Rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT_1}{V} dV = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -28,05 \text{ KJ}$ ($T = \text{const.} \Rightarrow \Delta U = 0$)
 $\Rightarrow dH = q - l \Rightarrow q = l = -28,05 \text{ KJ}$.

ISOCORO: $V = \text{CONSTANTE} \Rightarrow dL = PdV = 0 \Rightarrow L = 0$; $dU = q - l = dq = c_v dT$; DA CUI SI OTTIENDE:
 $\Rightarrow Q = \Delta U = m\tilde{c}_v \Delta T = m \frac{5}{2} R (T_i - T_1) = 244,2 \text{ KJ}$;

ISOBARO: $P = \text{CONSTANTE} \Rightarrow Q = \Delta H = c_p \Delta T = m\tilde{c}_p \Delta T = m \frac{7}{2} R (T_2 - T_i) = -383,8 \text{ KJ}$; $L = P_i \Delta V$.

ISOCORO + ISOBARO: $Q_{\text{TOT}} = 244,2 \text{ KJ (ISOCORO)} - 383,8 \text{ KJ (ISOBARO)} = -109,6 \text{ KJ}$;

$L_{\text{TOT}} = 0 \text{ KJ (ISOCORO)} - 109,6 \text{ KJ (ISOBARO)} = -109,6 \text{ KJ}$.

ADIABATICA: $dU = q - l$ con $q = 0 \Rightarrow l = -dU \Rightarrow L = -c_v dT = -\tilde{c}_v m (T_J - T_1)$; CALCOLO T_J :
 $\Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_J V_J^\gamma \Rightarrow V_J = \left(\frac{P_1}{P_J}\right)^{1/\gamma} V_1 = 116,1 \text{ l}$; ANCHE $T_J = P_J V_J / mR = 568,94 \text{ K}$;
 $\Rightarrow L = -m \frac{5}{2} R (T_J - T_1) = -28,4 \text{ KJ}$ $Q = 0$.

ISOBARA: $P = \text{CONSTANTE} \Rightarrow Q = \Delta H = c_p \Delta T = m\tilde{c}_p \Delta T = m \frac{7}{2} R (T_2 - T_J) = -39,4 \text{ KJ}$;

$L = P_J \Delta V = P_J (V_2 - V_J) = (2,0265 \cdot 10^5 \text{ Pa})(60,13 - 116,1) = -11,3 \text{ KJ}$.

ISOBARA + ADIABATICA: $Q_{\text{TOT}} = 0 - 39,4 = -39,4 \text{ KJ}$

$L_{\text{TOT}} = -28,4 - 11,3 = -39,4 \text{ KJ}$.

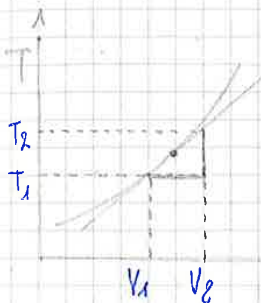
EX 2. : VALUTARE IL RENDIMENTO DI UN MOTORE TERMOICO OPERANTE IN MODO EQUILIBRATO CON UN GAS IDEALE CON c_v COSTANTE SECONDO IL CICLO DI OTTO (E ADIABATICO E ISOCORO) IN FUNZIONE DEL RAPPORTO DI COMPRESSIONE TRA IL VOLUME MASSIMO E IL VOLUME MINIMO $\beta = V_{\text{MAX}} / V_{\text{MIN}}$. INNALZARE IL RENDIMENTO DEL CICLO.

A) $P_1 = 1,013 \text{ BAR} = 101300 \text{ Pa} = 0,1013 \text{ MPa}$ $P_2 = P_1 = 1,013 \text{ BAR}$
 $T_1 = 125^\circ\text{C} = 398,15 \text{ K}$ $V_2 = 2V_1$

$125^\circ \begin{cases} 100 \rightarrow \hat{V} = 1,6958 \text{ m}^3/\text{Kg} \\ 150 \rightarrow \hat{V} = 1,9364 \text{ m}^3/\text{Kg} \end{cases}$ SICCOME 125°C STA A MEZZA, IL VOLUME MASSICO CORRISPONDENTE LO SI PUÒ TROVARE SEMPLICEMENTE CON UNA MEDIA:

$\Rightarrow \hat{V}_1 = \frac{1,6958 + 1,9364}{2} = 1,8161 \text{ m}^3/\text{Kg} \Rightarrow V_1 = m \hat{V}_1 = 1 \text{ Kg} \cdot 1,8161 = 1,8161 \text{ m}^3$
 $\Rightarrow V_2 = 2V_1 = 2 \cdot 1,8161 = 3,6322 \text{ m}^3$

PER TROVARE LA TEMPERATURA FINALE, SI OSSERVA CHE DALLA TABELLA IL VOLUME V_2 È COMPRESO TRA DUE VOLUMI MASSICI A CUI CORRISPONDONO DUE TEMPERATURE, QUINDI LA NOSTRA TEMPERATURA T_2 DOVERÀ CADERE IN QUELL'INTERVALLO. NON È LA MEDIA COME PRIMA, PER I GAS REALI LA RELAZIONE TRA TEMPERATURA E VOLUME NON È SATTAMENTE LINEARE, QUINDI IN UN PUNTO LO POSSO COME UNO APPROSSIMARE LA MIA FUNZIONE AD UNA RETTA E RICERCARE LA SUA TEMPERATURA. I VALORI SONO $500^\circ\text{C} \rightarrow 3,565$ E $600^\circ\text{C} \rightarrow 4,028$.



$T(V_2) = T(V_0) + m(V_2 - V_1)$ IL COEFFICIENTE ANGOLARE DELLA RETTA SI DETERMINA COSÌ:
 $\Rightarrow m = \frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{600 - 500}{4,028 - 3,565} = 215,98$; CON UN VALORE V_0 SI INDIPENDENTE SE SCEGLIERE L'UNO O L'ALTRO, BASTA CHE SIA NELLA CURVA.

$\Rightarrow T(V_2) = 500 + (215,98)(3,6322 - 3,565) = 516,51^\circ\text{C}$

PER L'ENTALPIA POSSIAMO FARE LA STESSA COSA; INFATTI IL CALORE PORTATO È DATA DALLA DIPENDENZA DI ENTALPIA. L'ENTALPIA INIZIALE SI TROVA COME PRIMA (SÌ A MEZZA), QUELLA FINALE IN UNO DEI PUNTI CONSIDERARE UNA FUNZIONE $H(T_2)$ E FARLA COME PRIMA.

$125^\circ \begin{cases} 100 \rightarrow \hat{H} = 2676,2 \\ 150 \rightarrow \hat{H} = 2776,4 \end{cases} \Rightarrow \hat{H}_1 = \frac{2676,2 + 2776,4}{2} = 2726,3 \text{ KJ};$

$H(T_2) = H(T_0) + m(T_2 - T_0)$; CON $m = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{2776,4 - 2676,2}{600 - 500} = \frac{3706,4 - 3488,1}{600 - 500} = 2,163$;

$\Rightarrow H(T_2) = 3488,1 + (2,163)(516,51 - 500) = 3520 \text{ KJ}$

$\Rightarrow Q = \Delta H = 3520 - 2726,3 = 793,7 \text{ KJ}$

B) $M = 18 \text{ Kg/Kmol}$ $\tilde{c}_p = 36,4 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$ 1 Kg O GAS IDEALE.

① $P_1 = 101300 \text{ Pa}$
 $T_1 = 125^\circ\text{C} = 398,15 \text{ K}$

② $P_1 = P_2 = 101300 \text{ Pa}$
 $V_2 = 2V_1$

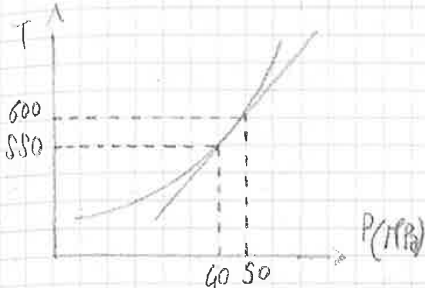
$m(\text{Kg}) = m(\text{mol}) M \left(\frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} \right) \Rightarrow$
 $\Rightarrow m = \frac{m}{M} = 0,055 \text{ Kmol} = 55 \text{ mol}$

$\Rightarrow P_1 V_1 = mRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{mRT_1}{P_1} = \frac{55 \cdot 8,314 \cdot 398,15}{101300} = 1,80 \text{ m}^3$

$\Rightarrow V_2 = 2V_1 = 2 \cdot 1,80 = 3,6 \text{ m}^3$

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{m_{H_2O} \hat{C}_{p,H_2O} T_{H_2O} + m_{O_2} \hat{C}_{p,O_2} T_{O_2}}{m_{H_2O} \hat{C}_{p,H_2O} + m_{O_2} \hat{C}_{p,O_2}} = \frac{20 \cdot 0,5 \cdot (423,15 K) + 150 \cdot 2,6 \cdot (323,15)}{20 \cdot 0,5 + 150 \cdot 2,6} = 333,15 K$$

EX 4: DEL VAPORE D'ACQUA A 500 BAR E 500°C VIENE FATTO ESPANDERE FINO ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA. DETERMINARE LA TEMPERATURA DEL VAPORE DOPO L'ESPANSIONE. È DA CONSIDERATO UN GAS IDEALE? (USARE I VALORI DA TABELLA)



$T(P_2) = T(P_1) + m(P_2 - P_1)$ ABBIAMO APPROSSIMATO LA NOSTRA FUNZIONE AD UNA RETTA NELL'INTERNO DI UN CERTO INTERVALLO:

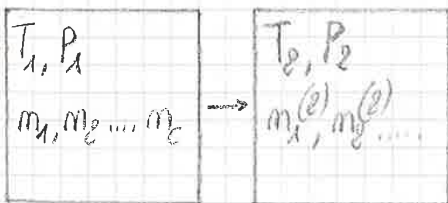
$$m = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{500 - 350}{50 - 10} \Rightarrow T(P_2) = 500 + \frac{500 - 350}{50 - 10} (10 - 50) = 350,05^\circ C$$

MA LO SI POTEVA PRESUMERE UN INTERVALLO DI PRESSIONE E TEMPERATURA VICINO.

NOI ABBIAMO VISTO CHE IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA $dU = dq - dl$ VALE PER UN SISTEMA CHIUSO E PER UNA TRASFORMAZIONE QUALUNQUE. L'AUMENTO AVENDO SCENITA COME $dU = Tds - PdV$ CHE VALEVA PER UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE, IN UN SISTEMA CHIUSO CHE COMPLESSO LA VOLO DI VOLUME. POI AUMENTO DEFINITO L'ENERGIA LIBERA DI GIBBS $dG = -SdT + VdP$ CON GLI STESSI VINCOLI, MA IN TUTTO QUESTO AUMENTO FATTO L'IPOTESI CHE LA COMPOSIZIONE RESTI COSTANTE (MISURE REAGENTI CHIMICHE).



L'UNICO MODO PER FAR VARIARE LA COMPOSIZIONE È CHE CI SIA UNA REAZIONE CHIMICA. È L'UNICA COSA CHE NON SI PUÒ FAR AUMENTARE IN MODO REVERSIBILE, UNA VOLTA AUMENTA UN IN UNA DIREZIONE E BASTA, È SPONTANEA. QUINDI DOBBIAMO USARE COTTE VARIARE LE PROPRIETÀ. L'ENERGIA DI GIBBS CI DICE L'ENERGIA CHE IL SISTEMA PUÒ METTERE A DISPOSIZIONE PER L'AMBIENTE A SECONDA DELLA TEMPERATURA, DELLA CONCENTRAZIONE E DELLA PRESSIONE.



QUINDI $G(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c)$; SCRIVIAMO LA DERIVATA TOTALE:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{T, P, m_{j \neq 1}} dm_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial m_c} \right)_{T, P, m_{j \neq c}} dm_c$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_{j \neq i}} = \mu_i \text{ (POTENZIALE CHIMICO DI } i) - S$$

IL POTENZIALE CHIMICO IN PRATICA RAPPRESENTA L'ENERGIA LIBERA DI GIBBS PAREREI MEGLIO A DISPOSIZIONE DA ALTRI COMPONENTI. QUINDI:

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dm_i$$

QUINDI L'ENERGIA LIBERA DI GIBBS VARIA CON LA PRESSIONE, LA TEMPERATURA E AUMENTANDO O TORNANDO MENO PER UN SISTEMA MONOCOMPONENTE, NON ABBIAMO REAZIONI CHIMICHE QUINDI NON COMPARE IL POTENZIALE CHIMICO AUMENTO $dG = -SdT + VdP$; MA PER UN SISTEMA MULTICOMPONENTE INVECE ABBIAMO VISTO $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dm_i$. MA SE ABBIAMO POCO INTERESSATO AD UNA ALTRA GRANDEZZA COME L'ENERGIA INTERNA?

$\Rightarrow dG = \sum_i \sum_j \mu_i^j dm_i^j = 0$ CONSIDERA LA SOMMA DEI POTENZIALI CHIMICI DI OGNI COMPONENTE PER OGNI FASE PER ESSERE ESPO.
 APPLICHIAMO A I DUE CASI CHE CI INTERESSANO: 1) EQUILIBRIO DI FASE; 2) EQUILIBRIO CHIMICO.

1) EQUILIBRIO DI FASE: CONDIZIONE DI EQUILIBRIO A CUI SI PORTANO DUE FASI A CONTATTO TRA DI LOLO SENZA CHE AVVENGANO REAZIONI.

α	m_1^α	m_2^α
	$\uparrow dm_i$	
β	m_1^β	m_2^β

CONSIDERIAMO DUE FASI α & β CON T, P FISSATE. L'UNICA TRASPORTAZIONE CHE PUÒ AVVENIRE È CHE QUALCUNO DEI COMPONENTI DI α PASSA IN β E VICEVERSA; UN COMPONENTE PASSA DA UNA FASE ALL'ALTRA, QUINDI VARIANO IL NUMERO DI MOU DA UNA FASE ALL'ALTRA. QUANTO VARIA dG ?

$\Rightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dm_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dm_i^\beta = \sum (\mu_i^\alpha dm_i^\alpha + \mu_i^\beta dm_i^\beta)$; ANCHESE:

ESISTE CO' TRA dm_i^α & dm_i^β ? SE UN MOU IN α AUMENTA, QUELLO IN β DIMINUISCE DELLA STESSA QUANTITÀ, QUINDI $dm_i^\alpha = -dm_i^\beta$;

$\Rightarrow dG = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dm_i^\beta$; ALL'EQUILIBRIO PER UNO DEI $dG = 0$ & L'UNICO MODO PER FAR IN MODO CHE SIA ESPO È CHE:

$\Rightarrow \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dm_i^\beta = 0$, LE DERIVATE PARziali DELL'ENERGIA DEVONO ESSERE ESPO, LE DERIVATE PARziali SONO μ_i^α & μ_i^β & QUINDI $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0$ CON $i = 1, 2, \dots, C$;

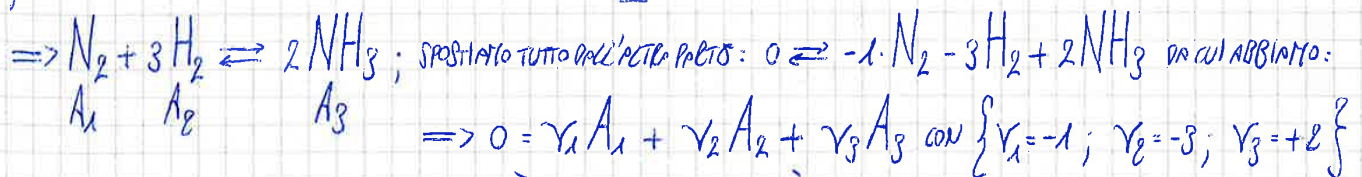
$\Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ CI GARANTISCE L'EQUILIBRIO DI FASE (UGUAGLIANZA DEI POTENZIALI CHIMICI).

PER LE TRASPORTAZIONI SPONTANEE IN UNO DEI CASI $dG = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dm_i^\beta < 0$; IN CASO ESPO UN SOLO COMPONENTE SI SPORTA IN UNO DEI DUE MODO DA UNA FASE ALL'ALTRA & QUINDI NELLA SOMMA DELLA SOMMA UN SOLO COMPONENTE, QUEL COMPONENTE.

$\Rightarrow (\mu_*^\alpha - \mu_*^\beta) dm_*^\beta < 0 \Rightarrow \mu_*^\beta > \mu_*^\alpha$ QUINDI IL POTENZIALE CHIMICO È PIÙ ALTA UN'IMPONENDO DELL'ENERGIA E STRESS CHE SUBISCE IL SISTEMA SE SI AGGIUNGE UNA PICCOLA QUANTITÀ DI

QUELLA SOSTANZA DIVISA PER LA QUANTITÀ E SOSTANZA AGGIUNTA. IL COMPONENTE PIÙ IMPORTANTE DETERMINA LA TRASPORTAZIONE DELLE SPECIE CHIMICHE A POTENZIALE CHIMICO PIÙ ALTO IN SPECIE A POTENZIALE CHIMICO PIÙ BASSO. ALL'EQUILIBRIO I POTENZIALI DEVONO ESSERE UGUALI.

2) EQUILIBRIO CHIMICO: INIZIAMO A DEFINIRE QUESTA QUANTITÀ $\sum \nu_i A_i = 0$; CONSIDERIAMO QUESTE REAZIONI SEMPLICI:



CON IL SEGNO NEGATIVO SE SONO REAGENTI, CON IL SEGNO PIÙ SE SONO PRODOTTI. QUESTO È IL SIGNIFICATO.

ADesso INTRODUCIAMO UNA GRADUOLA ξ DETTA GRADUOLA DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE. CONSIDERIAMO QUESTO CASO:

N_2	$m_{1,0} = 10 \text{ mol}$
H_2	$m_{2,0} = 2 \text{ mol}$
NH_3	$m_{3,0} = 0 \text{ mol}$

SCRIVIAMO $m_{g,i}$ (MOU COMPONENTI) = m_i (MOU IN UN CERTO ISTANTE) - $m_{i,0}$ (MOU INIZIALI);

$m_{g,i}$	$\xi = 0$	$\xi = 1$	$\xi = 3$	$\xi = 10$
N_2	0	-0,5	-1	-2
H_2	0	-1,5	-3	-6
NH_3	0	1	2	4

$2:3 = 1:1.5$ (N.B.)
 $\Rightarrow K = 1,5 H_2$

RICORDARCI CHE LA SOMMA DELLE REAZIONI CHIMICHE ASSOCIATE A CIASCUNA FASE DEVE ESSERE UNO:

$$\begin{cases} x_1^{(1)} + x_2^{(1)} + \dots + x_c^{(1)} = 1 \\ x_1^{(2)} + x_2^{(2)} + \dots + x_c^{(2)} = 1 \\ \dots \\ x_1^{(q)} + x_2^{(q)} + \dots + x_c^{(q)} = 1 \end{cases}$$

SE IL SISTEMA È ALL'EQUILIBRIO DEVONO INOLTRE VALERE LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO; LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO PER UN SISTEMA MULTIFASE È CHE I POTENZIALI CHIMICI SIANO UGUALI, QUESTI IN FATTI DIPENDONO DALLA TEMPERATURA, DALLA PRESSIONE E DALLA CONCENTRAZIONE E QUINDI POSSIAMO SCRIVERE QUESTE EQUAZIONI:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \Rightarrow \mu_i^{(\alpha)}(T, P, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots) = \mu_i^{(\beta)}(T, P, x_1^{(\beta)}, x_2^{(\beta)}, \dots)$$

QUINDI AUREMO CHE:

$$\begin{cases} \mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_1^{(q)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(q)} \\ \dots \\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(q)} \end{cases}$$

QUINDI IN CONCLUSIONE ABBIAMO UN NUMERO DI VARIABILI PARI A $C \cdot q$ PIÙ LE DUE VARIABILI INTENSIVE PRESSIONE E TEMPERATURA, QUINDI $C \cdot q + 2$. LE EQUAZIONI CHE USIAMO TRA DI LOCO SONO q (SOMMA REAZIONI CHIMICHE) PIÙ $C(q-1)$ (NEGLI EQUAZIONI DEI POTENZIALI ABBIAMO $q-1$ UGUAGLIANZE PER OGNI COMPONENTE). QUINDI INTRODUCIAMO UN NUOVO UNIFORME:

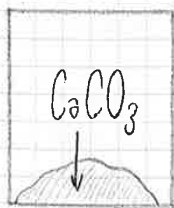
$\Rightarrow \gamma = \text{N}^\circ \text{ VARIABILI} - \text{N}^\circ \text{ EQUAZIONI} = 2 + Cq - [q + Cq - C] = \boxed{C + 2 - q}$ IN QUESTO MODO SOTTRAENDO IL NUMERO DI VARIABILI ALLE EQUAZIONI CHE USIAMO TRA DI LOCO, OTTIENGO IL NUMERO DI VARIABILI E STATO INTENSIVE INDIPENDENTI CHE POSSO IMPOSTARE LIBERAMENTE E CHE MI DESCRIVONO COMPLETAMENTE IL SISTEMA; QUESTO VALORE È DETTO GRADO DI LIBERTÀ E UNA VOLTA FISSATE γ VARIABILI, LE ALTRE SONO DETERMINATE CON LE RELAZIONI CHE USIAMO TRA LOCO. CONSIDERIAMO ALCUNI CASI:



1) SISTEMA MONOFASE COME PER ESEMPPIO UNA SOLUZIONE DI ACQUA E ZUCCHERO BEN MISCOLATA, ALLORA AUREMO:
 $C = 2$
 $q = 1$
 $\Rightarrow \gamma = 2 + 2 - 1 = 3$; POSSO PER ESEMPPIO IMPOSTARE TEMPERATURA E PRESSIONE E LA CONCENTRAZIONE DELLO ZUCCHERO IN ACQUA; LA CONCENTRAZIONE DI ACQUA SARÀ BEN PRECISA.

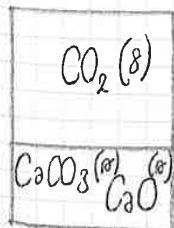


2) SISTEMA BIFASE CON DELLO ZUCCHERO IN ECCESSO CHE SI DEPOSITA SUL FONDO COME ZUCCHERO SOLIDO, AUREMO:
 $C = 2$
 $q = 2$
 $\Rightarrow \gamma = 2 + 2 - 2 = 2$; QUINDI FISSATE DUE VARIABILI INTENSIVE LO STATO È DEFINITO, QUINDI POSSO FISSARE TEMPERATURA E PRESSIONE, LE ALTRE SONO DATE (COME LA CONCENTRAZIONE, LA PROPORZIONE DI ZUCCHERO DISCIOLTO, ECCETERA).

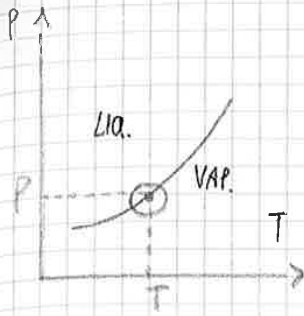


PERÒ SE ABBIAMO DELLE REAZIONI CHIMICHE CI SARÀ ANCHE UN EQUILIBRIO CHIMICO. PER ESEMPPIO IL CARBONATO DI CALCIO ALLE ALTE TEMPERATURE SI TRASFORMA IN OSSIDO DI CALCIO (SOLIDO) E CO_2 (GAS). L'EQUILIBRIO CHIMICO COME SAPPIAMO È DATO DA $\sum \gamma_i \mu_i = 0$. QUINDI ALLE CONDIZIONI UNITE PRIMA SI AGGIUNGE PURE L'EQUILIBRIO CHIMICO; SE ABBIAMO t REAZIONI CHIMICHE, ALLORA $\sum \gamma_i^{(q)} \mu_i = 0$ CON $q = 1, 2, \dots, t$ (PER OGNI REAZIONE) E QUINDI CON $\gamma_i^{(q)}$ I COEFFICIENTI STECCHIOMETRICI DELLA REAZIONE q -ESIMA.

INOLTRE SE ABBIAMO UN SISTEMA DI IONI, LE CARICHE DEVONO NEUTRALIZZARSI A VICENDA E QUINDI LA CARICATA DEVE ESSERE NEUTRA; INFINO SI DEVONO AGGIUNGERE ALTRE SUBSTANZIALI CONDIZIONI DI STOICHIOMETRIA (TAGGERE DISSOCIAZIONI NON CON STRUTTORE MOLECOLARE). QUINDI ALLE REAZIONI SI AGGIUNGONO ANCHE QUESTE DUE CONDIZIONI CHE CHIAMAMO θ . QUINDI $\gamma = \underline{C + 2 - q - t - \theta}$.



$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ ABBIAMO 3 FASI IN QUANTO DUE SOLIDI NON SI POSSONO MISCEGLIARE IN COME; $C = 3$
 $q = 3$
 $t = 1$
 $\Rightarrow \gamma = C + 2 - q - t = 3 + 2 - 3 - 1 = 1$, QUINDI FISSATA UNA VARIABILE INTENSIVA, PER ESEMPPIO LA PRESSIONE, ALLORA LA TEMPERATURA È DATA.



QUINDI ABBIAMO DOTTO CHE CONSIDERANDO UN SISTEMA LIQUIDO-VAPORI, OGGI UNO DEI $\tilde{G}_L = \tilde{G}_V$ PER AVERE L'EQUILIBRIO. QUINDI PER UN OGNI PUNTO (P, T) SULLA RETTA DEI VALORI CHE:

$\Rightarrow \tilde{G}_L(T, P) = \tilde{G}_V(T, P)$. SE ABBIAO CONSIDERATO UN PUNTO $(T+dT, P+dP)$ VICINO A QUEL PUNTO NELLA FASE LIQUIDA (SOLO LIQUIDO), ALLORA IN SERIE DI TAYLOR SI AVEREBBE:

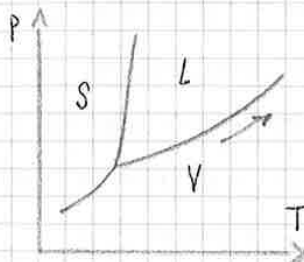
$$\Rightarrow \tilde{G}_L(T+dT, P+dP) = \tilde{G}_L(T, P) + \underbrace{\frac{\partial \tilde{G}_L(T, P)}{\partial T}}_{-\tilde{S}_L} dT + \underbrace{\frac{\partial \tilde{G}_L(T, P)}{\partial P}}_{\tilde{V}_L} dP; \text{ QUINDI UNO:}$$

$\Rightarrow \tilde{G}_L(T+dT, P+dP) = \tilde{G}_L(T, P) - \tilde{S}_L(T, P)dT + \tilde{V}_L(T, P)dP$; SE IN UNO IL PUNTO PASSO ALLA FASE VAPORI SI HA:

$\Rightarrow \tilde{G}_V(T+dT, P+dP) = \tilde{G}_V(T, P) - \tilde{S}_V(T, P)dT + \tilde{V}_V(T, P)dP$; ORA PERÒ SE TRA TUTTI I PUNTI VICINO A QUEL PUNTO RESTRINGIAMO LA RICERCA DI PUNTI SULLA CURVA? BISOGNA IMPORRE CHE $\tilde{G}_L(T+dT, P+dP) = \tilde{G}_V(T+dT, P+dP)$:

$\Rightarrow \tilde{G}_L(T, P) - \tilde{S}_L dT + \tilde{V}_L dP = \tilde{G}_V(T, P) - \tilde{S}_V dT + \tilde{V}_V dP \Rightarrow (\tilde{S}_V - \tilde{S}_L)dT = (\tilde{V}_V - \tilde{V}_L)dP$ IN CUI UNO CHE:

$\Rightarrow \tilde{S}_V - \tilde{S}_L$ È LA DIFFERENZA DI ENTROPIA TRA LIQUIDO E VAPORI, OGGI $\Delta \tilde{S}_{SV}$ (ENTROPIA DI EVAPORAZIONE) $= \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{T}$; IN UNO $\tilde{V}_V - \tilde{V}_L = \Delta \tilde{V}_{SV}$; $\Delta \tilde{V}_{SV}$ E $\Delta \tilde{S}_{SV}$ PERCHÉ STIAMO PRENDENDO CALORE E QUINDI STIAMO PRENDENDO EVAPORANDO IL LIQUIDO; QUINDI:



$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{T \Delta \tilde{V}_{SV}}$$

QUESTA È L'EQUAZIONE DI CLAPSEYRON CHE SE CONOSCO $\Delta \tilde{H}_{SV}$ E $\Delta \tilde{V}_{SV}$ MI PERMETTE DI VALUTARE LA PENDENZA DELLA CURVA DI EQUILIBRIO IN QUEL

PUNTO. IN TEORIA NON UNO SOLO PER L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORI, MA ANCHE PER OGNI ALTRO EQUILIBRIO

QUINDI NEL CASO DELLA FUSIONE (SOLIDO-LIQUIDO) AL POSTO DI $\Delta \tilde{H}_{SV}$ E $\Delta \tilde{V}_{SV}$, METTO $\Delta \tilde{H}_{SL}$ E $\Delta \tilde{V}_{SL}$. TORNANDO ALL'EVAPORAZIONE, SI USA CHE $\Delta \tilde{H}_{SV} > 0$ (CALORE PRESUNTO), $T > 0$ (È UNA

TEMPERATURA ASSOLUTA) E $\Delta \tilde{V}_{SV} > 0$ (VOLUME VAPORI PIÙ GRANDE DI QUELLO DEL LIQUIDO) E INFATTI LA PENDENZA DELLA CURVA È POSITIVA. NEL CASO DELLA FUSIONE IN UNO AUREO CHE $\Delta \tilde{H}_{SV} > 0$ (CALORE PRESUNTO), $T > 0$; PER QUANTO RIGUARDA $\Delta \tilde{V}_{SV}$ È BASTA DIPENDE DALLA SPECIE, INFATTI NELLA STRAGRANDI MAGGIORANZA IL PASSAGGIO DA SOLIDO A LIQUIDO CORRISPONDE UN VOLUME MOLTO PIÙ PICCOLO E QUINDI LA CURVA SARÀ INCLINATA VERSO DESTRA, PER L'ACQUA IN UNO $\Delta \tilde{V}_{SL} < 0$ PERCHÉ IL VOLUME DEL GHIACCIO È PIÙ GRANDE DI QUELLO DELL'ACQUA LIQUIDA E QUINDI LA CURVA SARÀ LOGGERAMENTE INCLINATA VERSO SINISTRA.

L'EQUAZIONE SI PUÒ USARE IN DUE MODI: CONOSCIAMO LA TEMPERATURA DI VAPORI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA POSSO CALCOLARE $\Delta \tilde{H}_{SV}$; IL SECONDO MODO È CHE SE CONOSCO $\Delta \tilde{H}$ IN FUNZIONE DI T LA POSSO VAPORI COME UN'ESPRESSIONE DIFFERENZIALE PER RICAVARE L'ESPRESSIONE DELLA CURVA DELLA PRESSIONE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA.

NEL CASO DELL'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORI, L'EQUAZIONE SI PUÒ SEMPLIFICARE CONSIDERANDO CHE IL VOLUME DELLA FASE CONDENSATA È TRASCURABILE E CHE SE SIAMO A BASSA PRESSIONE IL VAPORI LO SI PUÒ USARE COME UN GAS PERFETTO:

$\Rightarrow \tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_L \approx \tilde{V}_V \Rightarrow \tilde{V}_V \approx \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{RT^2} P \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{RT^2}$ con $\frac{dP}{P} = d \ln P$:

$$\Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{RT^2}$$

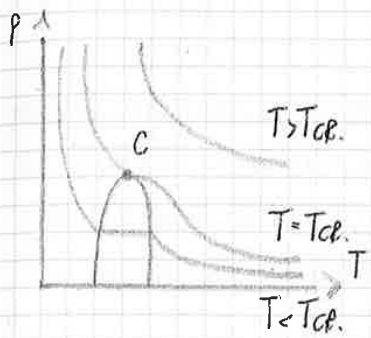
QUESTA È L'EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPSEYRON. TALUNTA POSSO RITENERE COSTANTE $\Delta \tilde{H}_{SV}$, PER ESISTE UNO NEL CASO DELL'ACQUA DA 0°C A 100°C L'ENTROPIA NON CAMBIA MOLTO. INTEGRANDO SI HA:

$\Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{d \ln P}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta \tilde{H}_{SV}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ DA CUI SI OTTIENE:

1) EQUAZIONI UNIVARIATE $V = f(P, T)$; 2) EQUAZIONI TERMOICHE $H = f(T, P)$ CHE CI DANNO LE GRANDEZZE TERMOICHE. PERÒ CI SONO DELLE EQUAZIONI, DETTE EQUAZIONI DI STATO FONDAMENTALI CHE RACCHIUDONO IN SÈ TUTTE LE INFORMAZIONI SULLA SOSTANZA, CO PIÙ USATE SONO $\tilde{G} = \tilde{G}(T, P)$ & $\tilde{A} = \tilde{A}(T, \tilde{V})$. A PARTIRE DA QUESTE DUE SI POSSONO RICAVARE TUTTE LE ALTRE PROPRIETÀ PER LA SOSTANZA, PER ESEMPIO SE CONSIDERIAMO L'ESERCIZIO DI GIBBS, ALLORA POSSIAMO RICAVARE:

SE $\tilde{G} = f(P, T)$: a) $\tilde{V} = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial f}{\partial P}$; b) $\tilde{S} = -\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial f}{\partial T}$; c) $\tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S} \Rightarrow \tilde{H} = \tilde{G} + T\tilde{S}$ DA CUI SI HA $\Rightarrow \tilde{H} = \tilde{G} - T\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T}\right)_P = f - T\frac{\partial f}{\partial T}$; d) $\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V} \Rightarrow \tilde{U} = \tilde{H} - P\tilde{V}$ (\tilde{H} & \tilde{V} GIÀ RICAVATE).

CONCENTRIAMOCI ORA SULL'EQUAZIONE DI STATO UNIVARIATA PER I REUIDI; I LIQUIDI SI COMPORTANO PIÙ O MENO ALLO STESSO MODO, SEGUONO LEGGI SIMILI, CAMBIA SOLO LA POSIZIONE DEL PUNTO CRITICO.

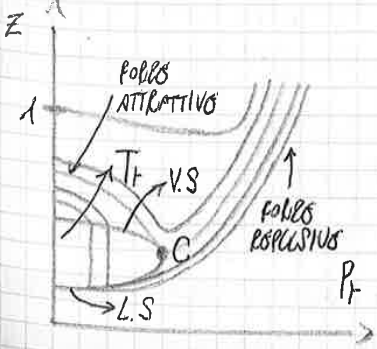


POSSIAMO DEFINIRE DELLE UNARIABILI RIDOTTE CON CUI ESPRIMERE IL GRAFICO, INVECE DI P & T ; QUESTE UNARIABILI SI DEFINISCONO COSÌ:
 $\Rightarrow P_r = \frac{P}{P_{cr}}$; $T_r = \frac{T}{T_{cr}}$; $V_r = \frac{V}{V_{cr}}$. OSSERVANDO L'ANDAMENTO DELLE PRESSIONI CON LA TEMPERATURA USANDO LE UNARIABILI RIDOTTE, I GRAFICI DA LIQUIDO A LIQUIDO SONO IN PRATICA GLI STESSI PER TUTTI ($T_r(\text{critico}) = 1$ PER TUTTO). SI PARLA DI LEGGI DEGLI STATI CORRISPONDENTI: TUTTI I REUIDI SEGUONO LA STESSA EQUAZIONE DI STATO

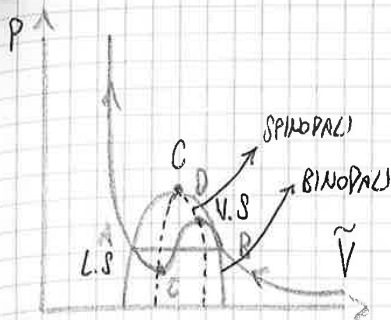
VOLUMETRICA SE ESPRESSA IN TERMINI DI UNARIABILI RIDOTTE. È UNA BUONA APPROSSIMAZIONE IN QUANTO CI SONO SOLO PICCOLI DIFFERENZIALI DI 1%. QUINDI $V_r = f(P_r, T_r)$ CON f CHE CI SI PUÒ CONSIDERARE LA STESSA PER TUTTI I LIQUIDI. ADESSO DIVIDO PER T_r & MOLTIPLICO PER P_r :

$$\Rightarrow \frac{P_r V_r}{T_r} = f(P_r, T_r) \frac{P_r}{T_r} \Rightarrow \frac{P_r V_r}{T_r} = \frac{P_r V_r / T_r}{P_{cr} V_{cr} / T_{cr}} \cdot \frac{R}{R} \quad (\text{MOLTIPLICO E DIVIDO SOPRA E SOTTO PER } R)$$

$\Rightarrow \frac{P_r V_r}{R T_r} = Z$, DETTO FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ, MOLTO UTILE PER CAPIRE QUANTO UN GAS SI DISOSTA DA UN GAS IDEALE AD UNA CERTA TEMPERATURA & PRESSIONE. DALLE FORMULE SOPRA UNO HAVERE $Z/Z_{cr} = f(P_r, T_r) \Rightarrow Z = Z_{cr} \cdot f(P_r, T_r)$ IN CUI UNO CHE $f(P_r, T_r)$ È LA STESSA PER TUTTI I REUIDI, MENTRE INVECE Z_{cr} VARIA DA UN REUIDO ALL'ALTRO. PER I GAS PERFETTI UNO UNO, PER LA PARTE GIOE PARTE DELLE SOSTANZE STA IN UN INTERVALLO 0,86 - 0,90, PER LE SOSTANZE POLARI UNO 0,1 NE SONO CANT'ALTRI. TUTTAVIA UN'ALTRA APPROSSIMAZIONE CHE SI PUÒ FARE È CONSIDERARE Z_{cr} COSTANTE E QUINDI ESPRIMERE IL FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ CON DUE PARAMETRI, OUNERO $Z = h(P_r, T_r)$ CON UN ERRORE DEL 5%; SE INVECE Z_{cr} NON FOSSE COSTANTE PER TUTTI I REUIDI, ALLORA SI USEREBBE LA LEGGE A TRE PARAMETRI, OUNERO $Z = h^*(Z_{cr}, P_r, T_r)$ E SI TORNEREBBE ALL'ERRORE DEL 1%.



COME SI VEDE PER UN GAS IDEALE, AUMENTANDO LA PRESSIONE ALL'INIZIO LE MOLECOLE SENTONO SOLO FORZE DI TIPO ATTRATTIVO ($Z < 1$ INVECE); QUANDO PERÒ LA PRESSIONE DIVENTA TROPPO ELEVATA LE MOLECOLE SENTONO FORZE DI TIPO REPULSIVO, TALC CHE Z AUMENTA. PER UN GAS IDEALE INVECE SI MANTIENE COSTANTE A $Z = 1$ PER PRESSIONI NON TROPPO ELEVATE. IN SOSTANZA SI È VISTO CHE GAS DI USI SI RIFERISCE ALLO STESSO CONDIZIONI (P_r & T_r RIDOTTE) HANNO CARATTERISTICHE USUALI TRA DI LORO, QUINDI CALCOLARE Z PER UN GAS, SI OTTIENE QUELLO CORRISPONDENTE PER GAS IDEALE.



SUPPLEMENTO DI OSSIGENO A PRESSIONI MOLTO BASSE (VAPORI) E COMPRESO IL NO GAS IN MODO ESTREMAMENTE LENTO, CON CAUTELA ESTREMA. ARRIVATI NELLA ZONA BIFASICA, NON POSSIAMO RIGUARDARE LA CURVA DI UNO DEI CURVES ANCHE RESULTO DI OSSA. QUINDI ENTRO NELLA ZONA BIFASICA ANCORA IN FASE DI VAPORI, STESSA COSA SE NOI PARTISSIMO DA UN LIQUIDO E DIMINUISSIMO LA PRESSIONE CONCAVITÀ CAUTELA, ENTRO NELLA ZONA BIFASICA ANCORA IN FASE LIQUIDA. QUINDI SOTTO COSTE CONDIZIONI (RECIPIENTE O GAS PULITI, CAUTELA NELLA TRASFORMAZIONE) I TRATTI AC E BD SI POSSONO REALIZZARE Sperimentalmente e sono stati ristabiliti, la più piccola perturbazione induce la transizione

DEI PASSI. QUINDI È POSSIBILE OBTENERE LA TRASFORMAZIONE NEL TRATTO DI PENDENZA NEGATIVA (IN QUELLA POSITIVA SI DECOMPORREBBE ISTANTANEAMENTE). LE CURVE DI UNO DEI CURVES QUINDI CI CONSENTONO DI EVITARE I LIMITI DI ESISTENZA DELLE FASI INSTABILI. LE CURVE DI VAPOR SATURO O LIQUIDO SATURO SONO PATTI CURVE SPINODALI, MENTRE LE CURVE LIMITE DI ESISTENZA DELLE FASI INSTABILI SONO CURVE SPINODALI.

COME SI COLLEGANO a e b CON LE PROPRIETÀ CRITICHE DELLA SOSTANZA? SI SCEGLIE IL PUNTO CRITICO PERCHÉ IN ESSO C'È UNA TANGENTE ORIZZONTALE (PUNTO DI FLESSO; CAMBIO DI CONCAVITÀ) E QUINDI POSSIAMO STABILIRE DUE CONDIZIONI:

$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ (PREDICATA ISOTERMA CRITICA) e $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ (PREDICATA SECONDA). RIPRENDEMO L'EQUAZIONE DI UNO DEI CURVES POSSIAMO SCRIVERE QUESTE RELAZIONI RISPETTO ALLA PRESSIONE:

$$1) P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \quad 2) \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \text{ (PUNTO CRITICO)}; \quad 3) \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0; \text{ QUINDI:}$$

$$1) P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}; \quad 2) \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}; \quad 3) \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \text{ NEL PUNTO CRITICO UNICAMENTE QUESTE EQUAZIONI, ADESSO DIVIDIAMO LA (2) PER LA (3) E OTTIENIAMO:}$$

$$\Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} \cdot \frac{(V_c-b)^3}{RT_c} = \frac{2a}{V_c^3} \cdot \frac{V_c^4}{3a} \Rightarrow V_c - b = \frac{2V_c}{3} \Rightarrow 3(V_c - b) = 2V_c \Rightarrow V_c = 3b \text{ QUINDI CONOSCENDO IL VOLUME CRITICO MOLEARE POSSO CONOSCERE } b, \text{ MA IL VOLUME CRITICO È IMPRECISO DA CALCOLARE E QUINDI ADESSO SOSTITUIAMO } V_c \text{ IN (2) E SI OTTIENE:}$$

$$\Rightarrow \frac{RT_c}{3b^2} = \frac{3a \cdot 4}{24b^3} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}; \text{ SOSTITUISCO } T_c \text{ e } V_c \text{ NELLA RELAZIONE (1) E SI OTTIENE:}$$

$$\Rightarrow P_c = R \frac{8a}{27Rb} \cdot \frac{1}{3b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}; \text{ QUINDI SAPENDO } a \text{ e } b \text{ POTREMMO TROVARE LE PROPRIETÀ CRITICHE, MA IO VOGLIO TROVARE } a \text{ e } b \text{ IN FUNZIONE DELLE PROPRIETÀ CRITICHE. NON CONSIDERO IL VOLUME CRITICO PERCHÉ IMPRECISO DA CALCOLARE, CONVIENSO SOLO } T_c \text{ e } P_c: \text{}$$

$$\Rightarrow \frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27Rb} \cdot \frac{27b^2}{a} = \frac{8b}{R} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c} \text{ ADESSO SOSTITUISCO IN } T_c: T_c = \frac{8a}{27R^2} \cdot \frac{8P_c}{8P_c} = \frac{64aP_c}{27R^2T_c} \text{ DA CUI:}$$

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

ADesso DESCRIBO LA MISCELAZIONE SAPENDO CHE $V = m_1 \hat{V}_1 \Rightarrow m_1 = V / \hat{V}_1$:

$$\Rightarrow \frac{V}{\hat{V}_1} \hat{V}_1 + \frac{V}{\hat{V}_2} \hat{V}_2 = \left(\frac{V}{\hat{V}_1} + \frac{V}{\hat{V}_2} \right) \hat{V}_f \Rightarrow \hat{V}_f = \frac{1}{\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2}} \hat{V}_f \Rightarrow \hat{V}_f = 2 / \left(\frac{1}{\hat{V}_1} + \frac{1}{\hat{V}_2} \right) =$$

$= 0,65096 \text{ m}^3/\text{Kg}$; DAL MOMENTO CHE IL CONTENITORE È ISOLATO TERMICAMENTE, POSSIAMO FARE DELLE CONSIDERAZIONI ANCHE DI TIPO ENERGETICO: $q - l = \Delta U \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U_f = U_i$; POSSIAMO SCRIVERE:

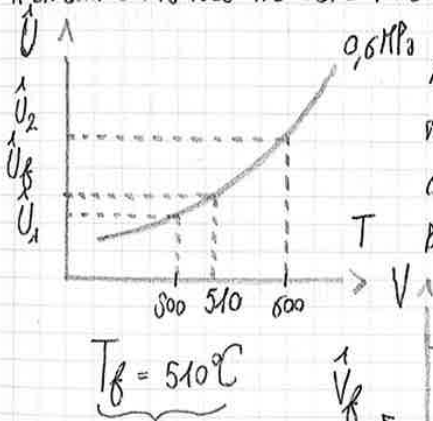
$$\Rightarrow m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 = m_1 \hat{U}_f + m_2 \hat{U}_f \Rightarrow m_1 \hat{U}_1 + m_2 \hat{U}_2 = (m_1 + m_2) \hat{U}_f$$

USANDO DI NUOVO LE TABELLE POSSIAMO TROVARE I VALORI DI \hat{U}_1 E \hat{U}_2 IN CORRISPONDENZA DEI VALORI DI TEMPERATURA E PRESSIONE:

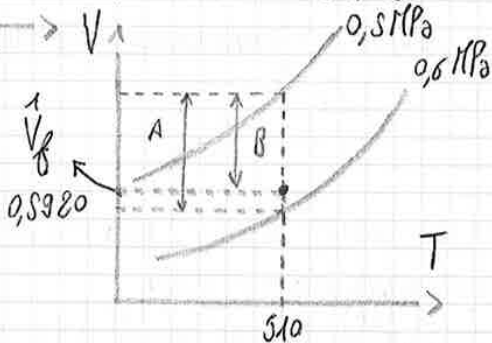
$$\hat{U}_1 = 3184,4 \text{ KJ/Kg} \quad \hat{U}_2 = 3301,9 \text{ KJ/Kg} \Rightarrow \hat{U}_f = \frac{\hat{U}_1 / \hat{V}_1 + \hat{U}_2 / \hat{V}_2}{1 / \hat{V}_1 + 1 / \hat{V}_2} = 3138,8 \text{ KJ/Kg}$$

ADesso PUÒ TROVARE LA TEMPERATURA FINALE POSSO CONSIDERARE UNA TRASFORMAZIONE A PRESSIONE COSTANTE; DAL

MOMENTO CHE HO \hat{U}_f POSSO CONSIDERARE L'ANDAMENTO DELL'ENERGIA INTERNA CON LA TEMPERATURA A $P = \text{costante}$. IN TABELLA SI PUÒ VEDERE CHE POSSO PRENDERE 3 POSSIBILI ISOBAR, CIOÈ 0,5 MPa - 0,6 MPa - 0,8 MPa, MA DAL MOMENTO CHE LE TRE CURVE SONO MOLTO SCHIACCIATE POSSO PRENDERE QUELLA INTERMEDIA ($P = 0,6 \text{ MPa}$), TANTO SI CONFONDONO TRA DI LOCO (NE BASTANO 3).



ADesso CHE ABBIAMO RITROVATO LA TEMPERATURA FINALE POSSIAMO TROVARE LA PRESSIONE FINALE; IN TABELLA ANDANDO A INCROCIARE I VALORI DI U-hat FINALE CON L'INTERVALLO DI TEMPERATURA 600° - 500° È TROVATO 0,6 MPa CHE È MOLTO VICINO A UN POSSIBILE INTERVALLO IN CUI ANDA A PESSERE LA NOSTRA PRESSIONE:



IL VALORE FINALE \hat{V}_f È MOLTO VICINO A QUELLO ALLA PRESSIONE 0,6 MPa A STESSA TEMPERATURA (CON BUONA APPROSSIMAZIONE). E QUINDI POSSIAMO CONSIDERARE L'INTERVALLO 0,5 - 0,6 MPa; CON BUONA APPROSSIMAZIONE SI PUÒ DIRE CHE IL SEGMENTO B È IL 40% DI A $\Rightarrow B = 0,4 A$ QUINDI SI HA

UNA DIFFERENZA MOLTO PICCOLA, IN PARTICOLARE SE IL SEGMENTO A È 0,6 - 0,5 = 0,1 IL 40% È 0,1 * 0,4 = 0,04, ALLORA IL SEGMENTO CHE RIMANE È 0,03 $\Rightarrow P_f = 0,6 - 0,03 = 0,57 \text{ MPa} \Rightarrow P_f = 0,57 \text{ MPa}$.

FUNZIONI DI SCOSTAMENTO DALL'IDEALITÀ: QUESTE FUNZIONI PERMETTONO DI RICAVARE LE DIFFERENZE DELLE PROPRIETÀ TRA IL COMPORTAMENTO REALE E QUELLO IDEALE NELLE STESSHE CONDIZIONI DI TEMPERATURA E PRESSIONE. LE FUNZIONI DI SCOSTAMENTO IN GENERALE CHE CI INTERESSANO SONO QUELLE RIGUARDO L'ENTALPIA E L'ENTROPIA.

$$\tilde{H}(T, P) - \tilde{H}_{\text{IDEAL}}(T, P) \text{ (FUNZIONE DI SCOSTAMENTO PER L'ENTALPIA);}$$

$$\tilde{S}(T, P) - \tilde{S}_{\text{IDEAL}}(T, P) \text{ (FUNZIONE DI SCOSTAMENTO PER L'ENTROPIA)}$$

CONSIDERANDO L'ENTALPIA E PER PRIMA COSA FACCIAMO UNA CONSIDERAZIONE RIGUARDO L'ENERGIA DI INTERAZIONE DELLE MOLECOLE; VAN DER WAALS È UNO DEI PRIMI A DIRE CHE LE INTERAZIONI TRA LE MOLECOLE VANNO COME $-B/T^6$ CON LE

VALORI DI PRIMA SI SCEGLIO LA SEGUENTE RELAZIONE PER L'ENTALPIA:

$$\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}(T_1, P_1) = \underbrace{\tilde{H}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{IDEGAL}(T_2, P_2)}_{(1)} + \underbrace{\tilde{H}_{IDEGAL}(T_2, P_2) - \tilde{H}_{IDEGAL}(T_1, P_1)}_{(2)} + \underbrace{\tilde{H}_{ID}(T_1, P_1) - \tilde{H}(T_1, P_1)}_{(3)}$$

IL TERMINO (1) È LO SCOSTAMENTO A TEMPERATURA O PRESSIONE T_2 O P_2 ; IL TERMINO (3) È LO SCOSTAMENTO A T_1, P_1 CON IL SECONDO CAMBIATO; IL TERMINO (2) SI CALCOLA RICORDANDO CHE L'ENTALPIA DI UN GAS IDEALE NON DIPENDE DALLA PRESSIONE:

$$\Rightarrow \tilde{H}_{IDEGAL}(T_2) - \tilde{H}_{IDEGAL}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{P, ID} dT = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_P^* dT \quad \text{CON } \tilde{C}_P^* \text{ IL CALORE SPECIFICO DEL GAS REALE A BASSA PRESSIONE}$$

QUINDI IL CALORE SPECIFICO DEL GAS REALE A BASSA PRESSIONE SI

PÙ APPROSSIMA COME IL CALORE SPECIFICO DEL GAS IDEALE. PER L'ENTALPIA VALE LA STESSA COSA:

$$\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}(T_1, P_1) = \underbrace{\tilde{S}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{IDEGAL}(T_2, P_2)}_{(1)} + \underbrace{\tilde{S}_{ID}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{ID}(T_1, P_1)}_{(2)} + \underbrace{\tilde{S}_{ID}(T_1, P_1) - \tilde{S}(T_1, P_1)}_{(3)}$$

(1) E (3) SONO GLI STESSI DI PRIMA, MENTRE IL TERMINO (2) È DATO DA:

$$\tilde{S}_{IDEGAL}(T_2, P_2) - \tilde{S}_{IDEGAL}(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} d\tilde{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P, ID}}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \frac{(-R)}{P} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\tilde{C}_P^*}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

APPESO CONSIDERIAMO UN SISTEMA CON UNA SOGA SOSTANZA ED OSSERVO LA TRASMISSIONE AD UNA PRESSIONE COSTANTE CHE CAMBIO PRESSIONE DI RIFERIMENTO; IN QUESTE CONDIZIONI NOI SAPPIAMO CHE IL CALORE SCAMBIATO È USUALE ALLA DIFFERENZA DI ENTALPIA, OVVERO:

$$\Rightarrow q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \approx C_p (T_2 - T_1) \quad \text{NOI SAPPIAMO CHE IL VALORE ASSOLUTO DELL'ENTALPIA LO SI PUÒ APPROSSIMARE SCEGLIENDO UN VALORE DI RIFERIMENTO AD UN CERTO VALORE DI PRESSIONE O TEMPERATURA DI RIFERIMENTO } P_{RIF}, T_{RIF} \Rightarrow H_{RIF} \text{ QUINDI:}$$

$$\Rightarrow H_1 - H_{RIF} = \int_{T_{RIF}}^{T_1} C_p dT \approx C_p (T_1 - T_{RIF}) \Rightarrow H_1 = H_{RIF} + C_p (T_1 - T_{RIF}); \text{ STESSA COSA PER } H_2:$$

$$\Rightarrow H_2 - H_{RIF} \approx C_p (T_2 - T_{RIF}) \Rightarrow H_2 = H_{RIF} + C_p (T_2 - T_{RIF}); \text{ NOI POSSIAMO FISSARE ARBITRARIAMENTE QUESTO STATO DI RIFERIMENTO PERCHÉ PER NOI IL CALORE DEL CALORE L'ENTALPIA DI RIFERIMENTO O LA TEMPERATURA DI RIFERIMENTO SI DECIDONO:}$$

$$\Rightarrow q_p = [H_{RIF} + C_p (T_2 - T_{RIF})] - [H_{RIF} + C_p (T_1 - T_{RIF})] = C_p (T_2 - T_1). \text{ COMUNQUE SCELTO LO STATO DI RIFERIMENTO LE GRANDURE FISICHE SI CALCOLANO IN MODO CORRETTO; QUESTO È IL CASO IN CUI ABBIAMO UNA SOSTANZA SOGA, MA SE NO 2 SOSTANZE A E B QUESTA SITUAZIONE SI MANTIENE ANCORA:}$$

$$q_p = \Delta H_A + \Delta H_B = C_{pA} (T_2 - T_1) + C_{pB} (T_2 - T_1); \text{ IO POSSO PER OGNI SINGOLO COMPONENTE ASSIGNARE UNO STATO DI RIFERIMENTO SPECIFICO PER QUEI COMPONENTI E QUINDI PER UNA COMPLETA TEMPERATURA } T:$$

$$\Rightarrow H_A(T) = H_{A, RIF, A} + C_{pA} (T - T_{RIF, A}) \text{ O } H_B(T) = H_{B, RIF, B} + C_{pB} (T - T_{RIF, B}) \text{ O QUINDI IL CALORE È:}$$

$$q_p = [H_{A, RIF, A} + C_{pA} (T_2 - T_{RIF, A})] - [H_{A, RIF, A} + C_{pA} (T_1 - T_{RIF, A})] +$$

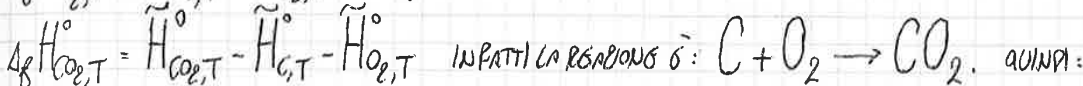
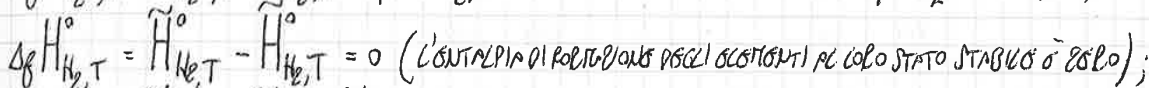
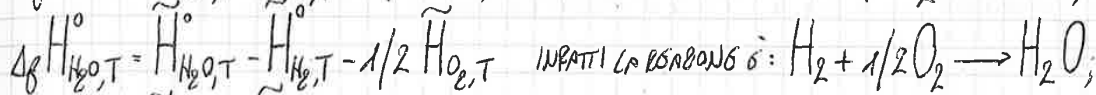
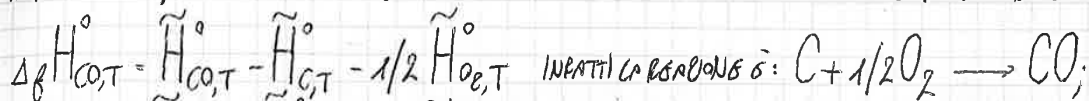
$$[H_{B, RIF, B} + C_{pB} (T_2 - T_{RIF, B})] - [H_{B, RIF, B} + C_{pB} (T_1 - T_{RIF, B})] = C_{pA} (T_2 - T_1) + C_{pB} (T_2 - T_1)$$

ANCHE QUI TUTTE LE ENTALPIE E LE TEMPERATURE DI RIFERIMENTO SI DECIDONO.

COSA SARÀ ALLORA L'ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE? L'ENTALPIA STANDARD DELLA REAZIONE DI FORMAZIONE. RICORDIAMOCI CHE SI RIFERISCE SEMPRE AD UNA SINGOLA MOLE DI SOSTANZA E SI INDICA CON $\Delta_f H_T^\circ$. SI PUÒ DIMOSTRARE CHE L'ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE E QUELLA DI FORMAZIONE SONO LEGATE TRA DI LORO DA QUESTA REAZIONE:

$\Rightarrow \Delta_r H_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{i,T}^\circ$ (LEGGE DI HESS) QUESTA LEGGE STABILISCE CHE IN UNA REAZIONE CHIMICA LA VARIAZIONE DI ENTALPIA NON DIPENDE DAGLI STADI INTERMEDI ATTRAVERSO CUI SI SVOLGE

LA REAZIONE (LA REAZIONE PUÒ AVVENIRE IN UNO STADIO O IN PIÙ STADI, MA LA VARIAZIONE DI ENTALPIA È LA STESSA); QUINDI LA VARIAZIONE DI ENTALPIA SI PUÒ SCOMPORRE IN PIÙ REAZIONI PARZIALI E SOMMANDO LE VARIE ENTALPIE PARZIALI SI OTTIENE QUELLA TOTALE. LA VARIAZIONE DI ENTALPIA QUINDI È UNA FUNZIONE DI STATO, NON DIPENDE DA COME AVVIENE LA REAZIONE, MA SOLO DALLO STATO INIZIALE E FINALE. CONSIDERIAMO IL CASO PIÙ SEMPLICE, OGNUNO $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ NOI NON POSSIAMO MISURARE I VALORI DI ENTALPIA STANDARD, PERÒ QUELLO CHE ABBIAMO SONO LE ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE E QUINDI LA REAZIONE SI SCOMPONE COSÌ:



$$\begin{aligned} \sum \nu_i \Delta_f H_{i,T}^\circ &= 1 \cdot \Delta_f H_{CO_2}^\circ + 1 \cdot \Delta_f H_{H_2}^\circ - 1 \cdot \Delta_f H_{CO}^\circ - 1 \cdot \Delta_f H_{H_2O}^\circ = \\ &= [\tilde{H}_{CO_2}^\circ - \tilde{H}_C^\circ - \tilde{H}_{O_2}^\circ] + [0] - [\tilde{H}_{CO}^\circ - \tilde{H}_C^\circ - 1/2 \tilde{H}_{O_2}^\circ] - [\tilde{H}_{H_2O}^\circ - \tilde{H}_{H_2}^\circ - 1/2 \tilde{H}_{O_2}^\circ] = \\ &= \tilde{H}_{CO_2}^\circ + \tilde{H}_{H_2}^\circ - \tilde{H}_{H_2O}^\circ - \tilde{H}_{CO}^\circ = \sum H_i^\circ (\text{PRODOTTI}) - \sum H_i^\circ (\text{REAGENTI}) = \Delta_r H_T^\circ \end{aligned}$$

QUINDI È USORIPICATO. PER CUI DATA UNA CERTA REAZIONE È POSSIBILE CALCOLARE LA VARIAZIONE DI ENTALPIA COME VARIAZIONE DI ENTALPIA DOVUTA ALLA FORMAZIONE DEI PRODOTTI E QUELLA DOVUTA ALLA FORMAZIONE DEI REAGENTI. QUESTA LEGGE È MOLTO UTILE PER CALCOLARE LA VARIAZIONE DI ENTALPIA DI REAZIONI COMPLESSE CHE NON AVVENGONO PER UNA RIFIETTA.

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ (\text{REAZIONE}) = \sum \Delta_f H^\circ (\text{PRODOTTI}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{REAGENTI})$$

EX 1: IL CALORE SPECIFICO MOLARE A PRESSIONE COSTANTE DELL'OSSIGENO È DATO DALLA REAZIONE $\tilde{c}_p = a + bT$ CON $a = 6,1 \text{ kcal/mol}^\circ\text{K}$ E $b = 0,00310 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}^2$; a) CALCOLARE $q, L, \Delta U$ E ΔH SE 2 MOLE DI OSSIGENO SONO SCALDATE DA 87°C A 127°C A PRESSIONE COSTANTE DI 1 atm ; b) CALCOLARE $q, L, \Delta U$ E ΔH SE 2 MOLE DI OSSIGENO SONO ALL'INIZIO A $P = 1 \text{ atm}$, E SONO SCALDATE DA 87°C A 127°C A VOLUME COSTANTE.

a) $q - l = \Delta U$; $L = \int p dL = \int p dV = p(V_2 - V_1)$; $p_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 300,15}{101325} = 0,049 \text{ m}^3$
 $V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 400,15}{101325} = 0,065 \text{ m}^3 \Rightarrow L = 101325(0,065 - 0,049) = 1621 \text{ kJ} = 397 \text{ cal}$;

a) $P = \text{cost.} \Rightarrow dq = dH \Rightarrow Q = \int m \tilde{c}_p dT = \frac{m}{T_1} \int (a + bT) dT = ma [T]_{T_1}^{T_2} + mb \left[\frac{T^2}{2} \right]_{T_1}^{T_2} =$

$$\Rightarrow \Delta_f H_{T_2}^{\circ} = \sum \nu_i \tilde{H}_{T_2,i}^{\circ} \text{ però } \tilde{H}_{T_2,i}^{\circ} = \tilde{H}_{T_1,i}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_p^{\circ}(T) dT \text{ quindi si ottiene:}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H_{T_2}^{\circ} = \underbrace{\sum \nu_i H_{T_1,i}^{\circ}}_{\Delta_f H_{T_1}^{\circ}} + \sum \nu_i \int_{T_1}^{T_2} \tilde{c}_p^{\circ}(T) dT = \Delta_f H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum \nu_i c_p^{\circ}(T) \right) dT = \Delta_f H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_f C_{p,T}^{\circ} dT$$

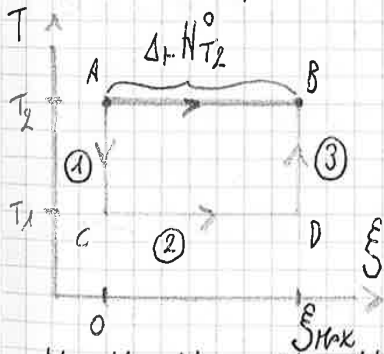
$$\Rightarrow \Delta_f H_{T_2}^{\circ} = \Delta_f H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_f C_{p,T}^{\circ}) dT \text{ (LEGGE DI KIRCHHOFF)}$$

IL TERMINE $\Delta_f C_{p,T}^{\circ}$ SI SCRIVE SEPARANDO IL CONTRIBUTO DEI PRODOTTI DA QUELLO DEI REAGENTI, CIOE' $C_p^{\circ}(\text{PRODOTTI}) - C_p^{\circ}(\text{REAGENTI})$. SE CONSIDERIAMO UNA SEMPLICE REAZIONE COME $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ALLORA $\Delta_f C_p^{\circ}$ SAREBBE:

$$\Rightarrow \Delta_f C_p^{\circ} = \underbrace{\tilde{c}_p^{\circ}(\text{CO}_2) + \tilde{c}_p^{\circ}(\text{H}_2)}_{C_p^{\circ}(\text{PRODOTTI})} - \underbrace{\tilde{c}_p^{\circ}(\text{CO}) + \tilde{c}_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O})}_{C_p^{\circ}(\text{REAGENTI})} = C_p^{\circ}(\text{PRODOTTI}) - C_p^{\circ}(\text{REAGENTI}); \text{ QUINDI L'ESPRES-} \\ \text{SIONE DI PRIMA LA POSSIAMO SCRIVERE IN QUESTO MODO:}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H_{T_2}^{\circ} = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ}(\text{REAGENTI}) dT}_{*} + \Delta_f H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ}(\text{PRODOTTI}) dT \quad * \int_{T_2}^{T_1} C_p^{\circ}(\text{REAGENTI}) dT \text{ QUINDI IL PRIMO} \\ \text{TERMINE LO SI RISCRIVE INVERTENDO GLI ESTREMI CAMBIANDO IL SEGNO. SCRIVENDO LA}$$

REAZIONE IN QUESTO MODO È FACILE DARNE UNA INTERPRETAZIONE FISICA; CONSIDERIAMO UNA REAZIONE IN CONDIZIONI STANDARD, CIOE' SI PARTE DA COMPOSTI PURI, SEPARATI E IN CONDIZIONI STANDARD E SI ARRIVA A DEI PRODOTTI SEPARATI, PURI E IN CONDIZIONI STANDARD:



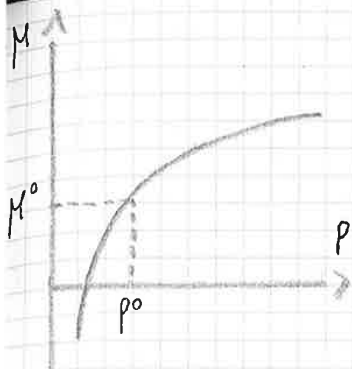
PIANIFICIAMO IN UN GRAFICO COME PROCEDERE UNA REAZIONE A TEMPERATURA COSTANTE T_2 TRA UNO STATO A E UNO STATO B. SULLE ASCISSE ABBIAMO IL GRADO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE CHE NON DIPENDE DAL COMPOSTO. SIMILMENTE IN CONDIZIONI STANDARD, QUINDI $P^{\circ} = 1 \text{ BAR}$; NON LO POSSO VALUTARE DIRETTAMENTE E QUINDI QUEL SACCO DI ENTALPIA LO POSSO VALUTARE IN UN MODO DIVERSO, CIOE' PASSANDO DA A AL PUNTO B COL PERCORSO IN FIGURA. E QUINDI QUANTO VALE IL SACCO DI ENTALPIA? BISOGNA SOTTILRE IL CONTRIBUTO DEI 3 SEGMENTI:

$$\Delta H = \underbrace{H_B - H_D}_{(3)} + \underbrace{H_D - H_C}_{(2)} + \underbrace{H_C - H_A}_{(1)} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ}(\text{PRODOTTI}) dT + \Delta_f H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_2}^{T_1} C_p^{\circ}(\text{REAGENTI}) dT$$

QUINDI SEMPLICEMENTE NEL TRATTO AC STO AUMENTANDO LA TEMPERATURA DELLA MISCELA DEI REAGENTI AD UNA TEMPERATURA PIU' BASSA; NEL TRATTO CD A TEMPERATURA COSTANTE SI PASSA DA REAGENTI A TUTTI I PRODOTTI; NEL TRATTO DB AUMENTO LA TEMPERATURA DEI PRODOTTI. DAL MOMENTO CHE L'ENTALPIA È UNA FUNZIONE DI STATO, ALLORA $\Delta_f H_{T_2}^{\circ} = \Delta H$.

AVENDO ESAMINATO TUTTO CIÒ CHE RIGUARDA L'ENTALPIA, ORA PASSIAMO ALL'ENTROPIA PER CUI SI PUÒ DEFINIRE ANCHE IN QUESTO CASO DEI $\Delta_f S$ DI REAZIONE ($\Delta_f S_T^{\circ}$) CON LA STESSA DEFINIZIONE DI PRIMA, CIOE' QUELLA CHE DICE $\Delta_f S_T^{\circ} = \sum \nu_i \tilde{S}_{T,i}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_f S_{T,i}^{\circ}$.

PERÒ RISPETTO ALL'ENTALPIA C'È UNA DIFFERENZA: NEL CASO DELL'ENTALPIA, L'ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE E DI FORMAZIONE SONO ACCESSIBILI E CON UN CALORIMETRO LI POSSO OTTENERE Sperimentalmente; NEL CASO INVECE DELL'ENTROPIA DI REAZIONE E DI FORMAZIONE INVECE QUESTI DATI NON SONO ACCESSIBILI, INFATTI $dS = dq_{rev}/T$, IL LA TRASPORTAZIONE NON È REVERSIBILE. QUINDI BISOGNA USARE UN ALTRO CONVENZIONE CHE CI UENGA DATA DAL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: LA VARIAZIONE DI S DI UNA TRASPORTAZIONE



$\Delta \tilde{G} = \Delta \mu = RT \ln P_2/P_1 \Rightarrow \mu(P_2, T) - \mu(P_1, T) = RT \ln P_2/P_1$; PERÒ VALUTIAMO LA DIFFERENZA DI POTENZIALE CHIMICO TRA UNA QUALSIASI PRESSIONE P E LA PRESSIONE STANDARD DI RIFERIMENTO $P^0 = 1 \text{ BAR}$:

$\Rightarrow \mu(P, T) - \mu(P^0, T) = RT \ln P/P^0 \Rightarrow \mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$; QUINDI IL POTENZIALE CHIMICO AD UN CERTO P, T È DATO DAL POTENZIALE STANDARD (NELLO STATO STANDARD); DIMENTICANDO IL POTENZIALE μ IN FUNZIONE DI P SI USA CHE SE $P \rightarrow +\infty$ ALLORA $\mu \rightarrow +\infty$ E CHE SE $\mu \rightarrow -\infty$ ALLORA $P \rightarrow 0$. SE INVECE AVESSIMO UNA MISCELA DI GAS

IDEALI COSA CAMBIEREBBE? I GAS IDEALI NON SENTONO LE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI E QUINDI MISCOLO UNO PIÙ GAS IDEALI, OGNI UNO SI COMPORTA COME SE L'ALTRO NON CI FOSSE (COME SE DA SELO OCCUPASSE TUTTO IL VUOTO), QUINDI IL POTENZIALE NON NE VIENE INFLUENZATO. OGNI GAS DA SELO ESERCITEREBBE UNA PRESSIONE PARZIALE P_i DATO DA $P_i V = n_i RT$ ALLORA PER UN COMPONENTE i VARIEBBE:

$\Rightarrow \mu_i(P_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$ CON $\mu_i^0(T)$ IL POTENZIALE CHIMICO CHE IL GAS AVREBBE SE FOSSE DA SELO, PURO E A PRESSIONE STANDARD DI 1 BAR. COME SAPPIAMO IL POTENZIALE STANDARD DEL COMPONENTE PURO i CORRISPONDE ALL'ENERGIA LIBERA MOLARE DI GIBBS STANDARD $\tilde{G}_{T,i}^0$. ORA CHE ABBIAMO TRATTATO IL POTENZIALE CHIMICO APPLICHIAMOLO ALLA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO DI REAZIONE:

$\sum \nu_i \mu_i = 0$ QUESTA È LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO; COME REAZIONE SCEGLIAMO UNA REAZIONE PARTICOLARE DI QUESTO TIPO:

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ DEL TIPO TRADIZIONALE; ADesso SOSTITUIAMO L'ESPRESSIONE DEL POTENZIALE PER OGNI COMPONENTE:

$$\begin{aligned} \sum \nu_i \mu_i &= c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b = (\text{ESPRIMO I POTENZIALI CHIMICI CON LA FORMULA RICAVATA}) = \\ &= c\mu_c^0(T) + cRT \ln \frac{P_c}{P^0} + d\mu_d^0(T) + dRT \ln \frac{P_d}{P^0} + (-a\mu_a^0(T) - aRT \ln \frac{P_a}{P^0}) + (-b\mu_b^0(T) - bRT \ln \frac{P_b}{P^0}) \\ &= (\text{RACCOLGO I TERMINI CON } \mu^0) = (c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_a^0 - b\mu_b^0) + RT \left(c \ln \frac{P_c}{P^0} + d \ln \frac{P_d}{P^0} - a \ln \frac{P_a}{P^0} - b \ln \frac{P_b}{P^0} \right) = \\ &= (c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_a^0 - b\mu_b^0) + RT \left(\ln \left(\frac{P_c}{P^0} \right)^c + \ln \left(\frac{P_d}{P^0} \right)^d - \ln \left(\frac{P_a}{P^0} \right)^a - \ln \left(\frac{P_b}{P^0} \right)^b \right) = \\ &= \left(\sum \nu_i \mu_i^0 \right) + RT \ln \frac{\left(\frac{P_c}{P^0} \right)^c \left(\frac{P_d}{P^0} \right)^d}{\left(\frac{P_a}{P^0} \right)^a \left(\frac{P_b}{P^0} \right)^b} = 0 \text{ PER LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO. QUELLO CHE STIAMO FACENDO È STABILIRE IL SISTEMA IN TERMINI DELLE PRESSIONI PARZIALI DEI GAS.} \end{aligned}$$

ANALIZZIAMO L'ARGOMENTO DEL LOGARITMO:

$$\frac{\left(\frac{P_c}{P^0} \right)^c \left(\frac{P_d}{P^0} \right)^d}{\left(\frac{P_a}{P^0} \right)^a \left(\frac{P_b}{P^0} \right)^b} = K_p \text{ CON } K_p \text{ LA COSTANTE DI EQUILIBRIO PER UNA REAZIONE TRA GAS IDEALI; QUINDI ALLA FINE VIENE FUORI:}$$

$$\Rightarrow \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \ln K_p = 0 \Rightarrow \ln K_p = - \frac{\sum \nu_i \mu_i^0}{RT}; \text{ INALTRO DA QUELLO CHE ABBIAMO}$$

NOTO PRIMA LA SOMMATORIA SI PUÒ SCRIVERE: $\sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i \tilde{G}_{T,i}^0 = \Delta_r G_T^0$ (ENTALPIA DI REAZIONE STANDARD); NOI INVECE PRIMA ALCUNO DEFINITO $\sum \nu_i \mu_i^0 = \Delta_r G^0$ CHE SONO DUE CASI DI USABILITÀ. CON UNA TABELLA NOI POSSIAMO RICALCARE I $\Delta_r G_T^0$ E RICALCARE LA COSTANTE DI REAZIONE:

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

QUINDI RASSUMENDO:

$$\begin{cases} K_p^{\circ} = K_p(P^{\circ})^{-\sum \nu_i} & \text{(ESPRIMENDO IL SISTEMA IN TERMINI DI PRESSIONI)} \\ K_c = K_p(RT)^{\sum \nu_i} & \text{(ESPRIMENDO IL SISTEMA IN TERMINI DI CONCENTRAZIONI MOLARI)} \\ K_x = K_p/P \sum \nu_i & \text{(ESPRIMENDO IL SISTEMA IN TERMINI DI PRESSIONI MOLARI)} \end{cases}$$

RICORDANDO K_p° ASSERVIAMO CHE:

$K_p^{\circ} = \frac{(P_C/P_0)^c (P_D/P_0)^d}{(P_A/P_0)^a (P_B/P_0)^b}$ SI OSSERVA CHE SE ALL'EQUILIBRIO PREVALGONO I PRODOTTI, ALLORA K_p° È MOLTO PIÙ GRANDE; SE INVECE PREVALGONO I REAGENTI, ALLORA K_p° È VICINO ALLO ZERO, MA SEMPRE POSITIVO IN FATTI:
 $\Rightarrow RT \ln K_p^{\circ} = -\Delta_r G_T^{\circ}$ L'ARGOMENTO DEL LOGARITMO È SEMPRE POSITIVO. QUINDI SE K_p° È MOLTO PIÙ GRANDE, ALLORA LA REAZIONE È FAVORITA, I PRODOTTI SI FORMANO; ALTRIMENTI NON È FAVORITA. IN PARTICOLARE:

- a) SE $K_p^{\circ} > 10^5$ LA REAZIONE NON È PIÙ VICINA COME UN EQUILIBRIO, È TOTALMENTE SPOSTATA A DESTRA VERSO I PRODOTTI, I REAGENTI SONO PRACTICAMENTE SCOMPARSI, QUINDI NON SERVE CALCOLARE I REAGENTI RIMASTI;
- b) SE $K_p^{\circ} < 10^{-5}$ AVREMO SOLO REAGENTI E I PRODOTTI SONO TRASCURABILI, LA REAZIONE È SPOSTATA TOTALMENTE VERSO SINISTRA.
- c) NEI CASI INTERMEDI I PRODOTTI E I REAGENTI SONO TRA DI LORO CONFRONTABILI.

INTERES SAPENDO CHE:

$$K_p^{\circ} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{RT}\right\}$$

PER AVERE K_p° MOLTO PIÙ GRANDE ALLORA $\Delta_r G_T^{\circ}$ DEVE ESSERE MOLTO NEGATIVO E IN PARTICOLARE SE UNICO CHE $\Delta_r G_T^{\circ} < -12RT$ LA REAZIONE È SPOSTATA A DESTRA; SE INVECE $K_p^{\circ} > +12RT$ ALLORA K_p° È MOLTO PIÙ PICCOLO E QUINDI LA REAZIONE È SPOSTATA A SINISTRA.

DALLA RELAZIONE DI GIBBS NOI SAPPIAMO CHE $dG = dH - TdS \Rightarrow \Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_T^{\circ} - T\Delta_r S_T^{\circ}$; SE LA TEMPERATURA È RELATIVAMENTE BASSA, INTORNO ALLO 0K (HA FUNZIONA ANCHE A TEMPERATURA AMBIENTALE), ALLORA IL SECONDO TERMINE SI ANNULLA:

$\Rightarrow \Delta_r G_T^{\circ} \approx \Delta_r H_T^{\circ}$ AFFINCHÉ UNA REAZIONE AVVENGA SPONTANEAMENTE L'ENERGIA DI GIBBS DEVE ESSERE NEGATIVA (LA REAZIONE DEVE RILASCIARE CALORE) E QUINDI NECESSARIAMENTE LA VARIAZIONE DI ENTALPIA DEVE ESSERE NEGATIVA E SIANO NEL CASO DELLE REAZIONI ESOTERMICHE CHE SONO LE REAZIONI SPONTANEE PIÙ IMPORTANTI, E PIÙ LA REAZIONE È ESOTERMICA PIÙ È SPOSTATA VERSO DESTRA. QUESTO È VERO SIA A ZERO KELVIN O IN GENERALE A TEMPERATURE RELATIVAMENTE BASSE, QUANDO LA VARIAZIONE DI ENTROPIA È TRASCURABILE. SE INVECE $T \rightarrow \infty$ O VERO LA TEMPERATURA È MOLTO ALTA ALLORA PREVALGONO IL CARATTERE ENTROPICO, MENTRE IL TERMINE ENTALPICO È TRASCURABILE; PER ESSERE SPONTANEA ($\Delta G < 0$) DEVE AVERE $\Delta S > 0$ QUINDI DEVE ESSERE UN AUMENTO DI ENTROPIA E SUPERARE IL ΔH , LA REAZIONE NON È SPONTANEA (ESOTERMICA TRASCURABILE). UNA REAZIONE CHE AVVIENE CON ASSORBIMENTO DI CALORE E DIMINUENDO DELL'ENTROPIA NON È MAI SPONTANEA.

EQUAZIONE DI VAN'T HOFF: ESPRIME LA DIPENDENZA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO DALLA TEMPERATURA, QUINDI COME VARIA LA COSTANTE DI EQUILIBRIO AL VARIARE DELLA TEMPERATURA, QUINDI DOBBIAMO RICAVARE $d \ln K_p^{\circ} / dT$:

$$\ln K_p^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_p^{\circ}}{RT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{RT} \right) = -\frac{1}{RT} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^{\circ}) + \frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{RT^2};$$

*1 *2

ADesso DOBBIAMO RICAVARE I DUE TERMINI SOTTOCINTI:

$$\begin{aligned} \Delta_f \tilde{H}_{T_2}^0 &= \Delta_f \tilde{H}_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i \tilde{c}_p(T) dT = \Delta_f \tilde{H}_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} (\tilde{c}_{pN_2} - \tilde{c}_{pN_2} - \tilde{c}_{pO_2}) dT = \\ &= \Delta_f \tilde{H}_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} (\tilde{a}_{N_2} - \tilde{a}_{N_2} - \tilde{a}_{O_2}) dT + \int_{T_1}^{T_2} (b_{N_2} - b_{N_2} - b_{O_2}) T dT + \int_{T_1}^{T_2} (c_{N_2} - c_{N_2} - c_{O_2}) T^2 dT = \\ &= \Delta_f \tilde{H}_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} [(\tilde{a}_{N_2} - \tilde{a}_{N_2} - \tilde{a}_{O_2})] T + \int_{T_1}^{T_2} [(b_{N_2} - b_{N_2} - b_{O_2})/2] T^2 + \int_{T_1}^{T_2} (c_{N_2} - c_{N_2} - c_{O_2}) T^3/3 = \\ &= \Delta_f \tilde{H}_{T_1}^0 + (-7,4905)(1000-298,15) + (-2,6240 \cdot 10^{-8})(500000-44446,4) + (-1,0761 \cdot 10^{-6})(333333333 - \\ &- 8834524,639) = -44124 - 5467,46 - 349,19 = \underline{-49940,95 \text{ J}} \end{aligned}$$

EX 3: LA TENSIONE DI VAPORE DEL MERCURIO TRA 15 E 45°C È DATA DA $\log_{10} P = 10,53 - 3,328/T + 0,848 \log_{10} T$ CON P IN TORR E T IN KELVIN; CALCOLARE IL CALORE DI EVAPORAZIONE MOLARE A 300 K (CON PRESSIONE).

$$\log_{10} P = \frac{\ln P}{\ln 10} \quad \log_{10} T = \frac{\ln T}{\ln 10} \Rightarrow \frac{\ln P}{\ln 10} = 10,53 - \frac{3,328}{T} + 0,848 \frac{\ln T}{\ln 10} \Rightarrow \ln P = 10,53 \ln 10 - \frac{3,328 \ln 10}{T}$$

+ 0,848 $\ln T$; NEL CASO DI EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE CON GAS IDEALI SI USA L'EQUAZIONE DI CLAUZIUS-CLAPYRON:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{1}{T^2} (3,328 \ln 10) + \frac{1}{T} (0,848) \Rightarrow \Delta \tilde{H} = R(3,328 \ln 10) + RT(0,848) =$$

$$= (38 T = 300 \text{ K}) = \underline{2149 \text{ J/MOLE}}$$

EX 4: A 0°C E 1 atm IL VOLUME MOLARE DI H₂O LIQUIDO È 18,02 cm³/MOLE, QUELLO DEL GHIACCIO È 19,64 cm³/MOLE; DI QUANTO VARIA IL PUNTO DI FUSIONE SE LA PRESSIONE SUBISCE UN AUMENTO DI 1 atm? IL CALORE DI FUSIONE DEL GHIACCIO A 0°C E 1 atm È 79,69 cal/g. AUN ABBIAMO EQUILIBRIO SECCO-LIQUIDO, QUINDI SI USA L'EQUAZIONE DI CLAPYRON CLASSICA:

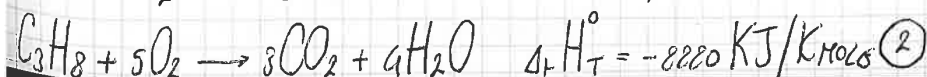
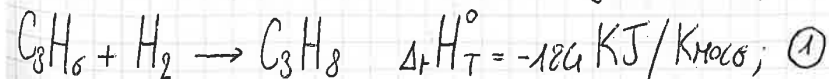
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_{fus}}{T \Delta \tilde{V}_{fus}}; \Delta \tilde{H} = \Delta \hat{H} \cdot P \cdot M(H_2O) \Rightarrow \Delta \hat{H} = 79,69 \text{ cal/g} = 333,423 \text{ J/g} \Rightarrow \Delta \tilde{H} = 333,423 \cdot 18 = 6001,61 \text{ J/MOLE}; \Delta \tilde{V} = \tilde{V}_{liq} - \tilde{V}_{sol} = 18,02 - 19,64 = -1,62 \text{ cm}^3/\text{MOLE} = -1,62 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{MOLE};$$

$$\Rightarrow dP = \frac{\Delta \tilde{H}_{fus}}{T \Delta \tilde{V}_{fus}} dT \Rightarrow \Delta P = \frac{\Delta \tilde{H}_{fus}}{\Delta \tilde{V}_{fus}} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta P}{\frac{\Delta \tilde{H}}{\Delta \tilde{V}}} = \frac{101328}{(-3704697331)} = -2,73 \cdot 10^{-5};$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -2,73 \cdot 10^{-5} \text{ SE } T_1 = 273,15 \text{ °C} \Rightarrow \frac{T_2}{273,15} = e^{-2,73 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow T_2 = 273,14 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta T_{fus} = 273,14 - 273,15 = \underline{-0,01 \text{ K}}$$

EX 5: DATI LE SEGUENTI ENTALPIE STANDARD DI REAZIONE (1 BAR E 25°C) CALCOLARE $\Delta_f H_T^0$ PER LA COMBUSTIONE DEL PROPANO:



① PER PRIMA COSA DOBBIAMO RICAVARE LA K_p^0 ALLA TEMPERATURA T DEL SISTEMA; SI POSSONO SEGUIRE DUE STRADE:

a) VALUTO $\Delta_f G_T^0$ A 298°C CHE SONO TUTTI TABULATI SAPENDO I $\Delta_f G$ E PARTIZIONE, QUINDI $\Delta_f G_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta_f G_{298}^0$;
 DA QUESTO NO POSSO VALUTARE IL K_p^0 CHE È DATO DA:

$\Rightarrow K_p^0 = \exp \left\{ -\frac{\Delta_f G_{298}^0}{R \cdot 298} \right\}$; ORA SE LA TEMPERATURA DEL SISTEMA POSSI È 298°C CI PERMETTEMO ANCHE, PERÒ SE LA TEMPERATURA POSSI È DIVERSA DALLA TEMPERATURA DI 298K , POSSO FARE IL PASSAGGIO USANDO VAN'T HOFF, PERÒ HO BISOGNO $\Delta_f H_T^0$:

$\Rightarrow \tilde{H}_{i,T}^0(T) = \tilde{H}_{i,298}^0 + \int_{298}^T \tilde{C}_p^0(T) dT$; NOI SAPPIAMO CHE $\Delta_f H^0(T) = \sum \nu_i \tilde{H}_{i,T}^0(T)$ SOSTITUENDO QUESTO:

$\Rightarrow \Delta_f H^0(T) = \sum_{298}^T \nu_i \tilde{C}_{p,i}^0(T) dT + \sum \nu_i \tilde{H}_{i,298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_f C_p^0 dT$; QUINDI AVENDO $\Delta_f H_T^0$:

$\Rightarrow \ln \frac{K_p^0(T)}{K_p^0(298)} = \int_{298}^T \frac{\Delta_f H^0(T)}{RT^2} dT$ RISOLVENDO QUESTO SI OTTIENGO $K_p^0(T)$.

b) UN ALTRO MODO PER VALUTARE K_p^0 AD UNA CERTA TEMPERATURA T È QUESTO:

$\tilde{H}_{T,i}^0 = \tilde{H}_{i,298}^0 + \int_{298}^T \tilde{C}_{p,i}^0(T) dT \Rightarrow \Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_f C_p^0(T) dT$ CON $\Delta_f H_T^0$ TABULATI; ADDESSO MI

RICAVO L'ENTROPIA DI REAZIONE $\Delta_f S_T^0$ CALCOLANDO PRIMA DELLE ENTROPIE CONVENZIONALI PER LE COMPONENTI i -ESISTO:

$\Rightarrow \tilde{S}_{T,i}^0 = \tilde{S}_{i,298}^0 + \int_{298}^T \frac{\tilde{C}_{p,i}^0(T)}{T} dT \Rightarrow \Delta_f S_T^0 = \Delta_f S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_f C_p^0(T)}{T} dT$; ORA CHE ABBIAMO L'EN-

TRAPIA E L'ENTROPIA DI REAZIONE ALLA TEMPERATURA DI INTERESSE CI POSSIAMO RICAVARE $\Delta_f G_T^0$:

$\Rightarrow \Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_T^0 - T \Delta_f S_T^0 \Rightarrow K_p^0(T) = \exp \left\{ -\frac{\Delta_f G_T^0}{RT} \right\}$.

QUINDI RIASSUMENDO, PER TROVARE $K_p^0(T)$:

- a) $K_p^0(298)$ PIÙ LA CORREZIONE DI VAN'T HOFF;
- b) $\Delta_f H_T^0$, $\Delta_f S_T^0$ DA CUI RICAVO $\Delta_f G_T^0$.

② DURANTE LA REAZIONE CHIMICA OGNI SPECIE CHIMICA CAMBIA A SECONDA DEL GRADO DI ALIMENTAZIONE DELLA REAZIONE SAPENDO CHE:
 $m_1 = m_{10} + \nu_1 \xi$ $m_2 = m_{20} + \nu_2 \xi$ E COSÌ VIA PER TUTTI I COMPONENTI, QUINDI LA VARIAZIONE DI TUTTE LE MOLE È COLGATO SOLO A ξ CHE È INDIPENDENTE DAL TIPO DI SOSTANZA;

③ A QUESTO PUNTO NOI SAPPIAMO CHE $K_p^0 = \prod (P_i/p^0)^{\nu_i}$ QUINDI DOBBIAMO VALUTARE LE PRESSIONI PARziali: $P_i = P x_i$ CON x_i LA FRAZIONE MOLARE DEL COMPONENTE i CHE SAPPIAMO:

$\Rightarrow P_i = P \frac{m_i}{\sum m_j} = P \frac{m_{i0} + \nu_i \xi}{\sum (m_{j0} + \nu_j \xi)}$ $\Rightarrow K_p^0 = \prod \left(\frac{P_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{P \frac{m_{i0} + \nu_i \xi}{\sum (m_{j0} + \nu_j \xi)}}{p^0} \right)^{\nu_i}$ L'INCOSITA È ξ ;

④ RISOLVENDO L'EQUAZIONE OTTENGO ξ ALLE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO E QUINDI MI RICAVO LA COMPOSIZIONE ALL'EQUILIBRIO:

$\Rightarrow (m_1) = m_{10} + \nu_1 \xi$ $(m_2) = m_{20} + \nu_2 \xi$ E COSÌ VIA PER TUTTI I COMPONENTI, QUESTA È LA PROCEDURA.

ORA OSSERVIAMO CHE $\Delta_f G_T^\circ$ AUMENTA FINO ALLA SECONDA CIFRA DECIMALE E QUINDI L'ERRORE È LEGATO ALL'ULTIMA CIFRA DECIMALE:
 $\Delta_f G_{NO_2}^\circ = 51,31 \pm 0,05 = (51,36 - 51,26)$ QUINDI IL $\Delta_f G_{NO_2}^\circ$ CAPIS DENTRO QUESTO INTERVALLO; STESSA COSA PER $\Delta_f G_{N_2O_4}^\circ$,
 OUNERO $\Delta_f G_{N_2O_4}^\circ = (97,89 - 97,94)$. PER IL $\Delta_f G_T^\circ$ SI PRENDE IL VALORE MASSIMO PER $\Delta_f G_{NO_2}^\circ$ O IL VALORE MINIMO DI $\Delta_f G_{N_2O_4}^\circ$
 E QUINDI UNO CHE $\Delta_f G_T^\circ = (4,88 - 4,88)$ A CUI CORRISPONDE $K_p^\circ = (0,1376 - 0,1396)$ UN INTERVALLO PIÙ AMPIO. QUINDI:

$\Delta_f G_{NO_2}^\circ$	$51,31 \pm 0,05$	L'INCERTEZZA RELATIVA È DELLO 0,1%;	$(0,05 : 51,31)$
$\Delta_f G_T^\circ$	$4,73 \pm 0,15$	L'INCERTEZZA RELATIVA È DELLO 3,2% (30 VETTO TANTO);	$(0,15 : 4,73)$
K_p°	$0,148 \pm 0,009$	L'INCERTEZZA È DEL 6,1%.	$(0,009 : 0,148)$

QUINDI È IMPORTANTE VALUTARE LA BONTÀ DELLA MISURA E L'INCERTEZZA LEGATA ALLA MISURA AL FINE DI AVERE UNA MISURA PIÙ ACCURATA.

ADesso USIAMO COSA SUCCEDER SE LA PRESSIONE VARIA DA 0,2 - 1,0 - 10 BAR CON UN NUMERO DI MOLE/NUMERI $n_{10} = 1$ MOLE E $n_{20} = 0$ MOLE.
 ASSIAMO SEMPLI LA STESSA REAZIONE E QUINDI LA COSTANTE È SEMPRE LA STESSA, OUNERO $K_p^\circ = 0,148$. LA REAZIONE AVANZA COSÌ:

$$m_1 = m_{10} - \xi = 1 - \xi \Rightarrow m_{TOT} = 1 + \xi;$$

$$m_2 = m_{20} + 2\xi = 2\xi$$

SENE ADesso CALCOLIAMO LE PRESSIONI PARZIALI ALLO STESSO MODO E PENNA:

$$P_1 = P \frac{m_1}{m_{TOT}} = P \frac{1-\xi}{1+\xi} \quad P_2 = P \frac{m_2}{m_{TOT}} = P \frac{2\xi}{1+\xi} \Rightarrow K_p^\circ = 0,148 = \frac{(P_2/P_0)^2}{(P_1/P_0)} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{4\xi^2}{(1-\xi/1+\xi)^2}$$

DA CUI:

$$\Rightarrow \xi = \pm \sqrt{\frac{K_p^\circ}{K_p^\circ + 4(P/P_0)}} \Rightarrow \xi = \pm 0,189 \text{ (SCARTE QUELLO NEGATIVO SENNO' } m_2 < 0) \Rightarrow \xi = +0,189 \text{ MOLE;}$$

QUESTO NEL CASO IN CUI LA PRESSIONE P È DI 1,0 BAR; FACCIAMO UNA TABELLA SIN RIPIETA:

P	ξ	x_2
0,2	0,395	0,366
1,0	0,189	0,318
10	0,061	0,115

SONO STATE CALCOLE ANCHE LE FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI NELLA REAZIONE $x_2 = 2\xi/1+\xi$; COSI' SI PUÒ
 USARE LA FRAZIONE MOLARE DEI PRODOTTI DIMINUISCE AL CRESCERE DELLA PRESSIONE; QUESTO EFFETTO DIPEN
 DE DA $\sum \nu_i$ E COSI' CAPISCE MEGLIO SE CI RIPIETIAMO ALLA K_x , COSI' SAPPIAMO IN FATTI:
 $\Rightarrow K_x = K_p / P^{\sum \nu_i}$ E CONSIDERANDO UNA REAZIONE $t_1 P_1 + t_2 P_2 \dots \rightleftharpoons P_1 P_1 + P_2 P_2 \dots$ ALLORA
 LA K_x SI POTRÀ SCRIVERE COSÌ:

$$K_x = \frac{x_{P_1}^{t_1} \cdot x_{P_2}^{t_2}}{x_{R_1}^{t_1} \cdot x_{R_2}^{t_2}}$$

QUINDI COSA POSSIAMO DIRE? 1) SE $\sum \nu_i > 0$ AL CRESCERE DELLA PRESSIONE K_x DIMINUISCE O SE K_x CALA
 ALLORA DALLA FORMULA SI VEDE CHE LA FRAZIONE DEI PRODOTTI DEVE DIMINUISCE, LA CONVERSIONE DIVENTA PIÙ BASSA.
 2) SE $\sum \nu_i < 0$ ACCADE IL CONTRARIO, OUNERO AL AUMENTARE DELLA PRESSIONE, AUMENTA LA FRAZIONE MOLARE DEI
 PRODOTTI, LA CONVERSIONE QUINDI È PIÙ ALTA.

ADesso USIAMO COSA SUCCEDER SE AGGIUNGIAMO UN GAS INERTE; SIAMO NELLA STESSA REAZIONE E CONDIZIONI E PENNA, OUNERO:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \quad m_{10} = 1 \text{ MOLE} \quad T = 25^\circ C \Rightarrow \xi = 0,189 \text{ MOLE}$$

$$m_{20} = 0 \text{ MOLE} \quad P = 1 \text{ BAR}$$

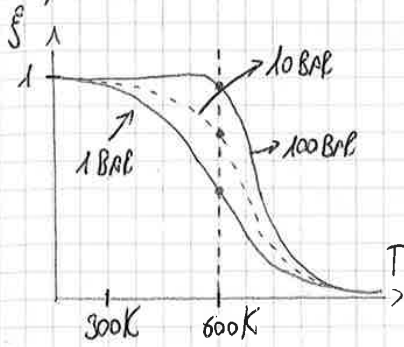
ADesso AGGIUNGO $m_{30} = 4$ MOLE DI N_2 INERTE, CHE NON PARTECIPA ALLA REAZIONE, COSA CAMBIA? K_p° È SEMPRE LO STESSO, 0,148;

$$m_1 = 1 - \xi \quad m_2 = 2\xi \quad m_3 = 4 \text{ (NON CAMBIA)} \Rightarrow m_{TOT} = 5 + \xi; \text{ LE PRESSIONI PARZIALI SONO:}$$

$$P_1 = P \frac{1-\xi}{5+\xi} \quad P_2 = P \frac{2\xi}{5+\xi} \Rightarrow K_p^\circ = \frac{(P_2/P_0)^2}{(P_1/P_0)} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{4\xi^2}{(1-\xi/5+\xi)^2}$$

OUNERO CHE SI OTTIENE È:

ESTRORSO POICHÉ CI SONO TROPPI PRODOTTI). SE AUMENTO $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ AUMENTANDO LA PRESSIONE IL NUMERO DI MOLE
 GASSOSE DIMINUISCE, OUNERO UN PÒ DI H_2 & N_2 PORTANO NH_3 , RIPORTANDO IL SISTEMA ALL'EQUILIBRIO. PERO' SE LA REA-
 ZIONE LA SCRIVO COME $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (SI PRESENTA COME REAZIONE AMMONIACA), ALLORA $\sum \nu_i < 0$ ED È UNA REAZIONE ESOTER-
 MICA, QUINDI QUANTO PIÙ AUMENTO LA TEMPERATURA TANTO MENO LA REAZIONE È SPOSTATA VERSO DESTRA.

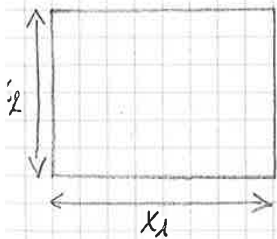


SE ABBIAMO UN SISTEMA CON ALCUNO 1 MOLE DI N_2 , 3 MOLE DI H_2 & 0 MOLE DI NH_3 & LA
 REAZIONE $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ALLORA $\sum \nu_i < 0$, QUINDI AUMENTANDO LA PRESSIO-
 NE SI VA VERSO I PRODOTTI, LA CONVERSIONE È PIÙ ALTA; PERO' AUMENTANDO LA TEMPERATURA
 LA REAZIONE È SEMPRE MENO SPOSTATA VERSO DESTRA, FINO A QUANDO LA REAZIONE NON
 AVVIENE PIÙ; RICORDIAMOCI PERO' A TEMPERATURA PIÙ BASSA, LA REAZIONE È FAVORITA, MA RICOR-
 DATOCI ANCHE DELLA CINETICA (T BASSA, LA REAZIONE È LENTA).

PRELIMINARI ALLE SOLUZIONI: FUNZIONI OMOGENEES.

$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ È UNA FUNZIONE OMOGENEA DI GRADO q SE UNO QUESTA DESCRIZIONE:

$\Rightarrow f(\partial x_1, \partial x_2, \dots, \partial x_k) = \partial^q \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ CON $\partial > 0$ UNA COSTANTE REALE. PERTANTO LE FUNZIONI OMOGE-
 NEE NON SONO COSÌ RARE, COSÌ METROVANDO DI MOLTI TIPI & IN MOLTI SETTORI. CONSIDERIAMO UN CASO GEOMETRICO:



CONSIDERIAMO L'AREA DI UN Rettangolo, ESSA È UNA FUNZIONE DEI DUE LATI, OUNERO:

$\Rightarrow \text{AREA} = f(x_1, x_2) = x_1 \cdot x_2$; SE PERO' IL Rettangolo ALCUNO LATI ∂x_1 & ∂x_2 :

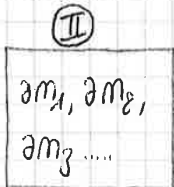
$\Rightarrow \text{AREA} = f(\partial x_1, \partial x_2) = \partial x_1 \cdot \partial x_2 = \partial^2 x_1 \cdot x_2 = \partial^2 \cdot f(x_1, x_2)$ L'AREA È UNA FUNZIONE DI
 GRADO 2 IN PATTI ED È OMOGENEA.

ADesso APPLICHIAMO QUESTA CONDIZIONE AD UN SISTEMA CON UN CERTO NUMERO DI COMPONENTI A T, P COSTANTI:



POSSIAMO DIRE CHE A T, P COSTANTI L'ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA DIPENDE SOLO PALLA COMPOSIZIONE, QUIN-
 DI POSSIAMO SCRIVERE:

$\Rightarrow U_I = f(m_1, m_2, \dots, m_c)$; SE ADesso CONSIDERIAMO UN SISTEMA ∂ VOLTE PIÙ GRANDE DELL'ORI-
 GINALE, MA CON LA STESSA CONCENTRAZIONE MOLEARE, ALLORA POTREMMO SCRIVERE:



$\Rightarrow U_{II} = f(\partial m_1, \partial m_2, \dots, \partial m_c) = \partial U_I = \partial^1 \cdot f(m_1, m_2, \dots, m_c)$; DA QUESTO POSSIAMO
 CONCLUDERE DICENDO CHE L'ENERGIA INTERNA È UNA FUNZIONE OMOGENEA DI GRADO 1. LA STESSA COSA LA POSSO
 FARE CON ENTALPIA, VOLUME, ENTROPIA, OUNERO QUALUNQUE GRANDEZZA ESTENSIVA. SE PERO' CONSIDERO UNA

GRANDEZZA INTENSIVA, COME L'ENERGIA INTERNA MOLEARE, NOI SAPPIAMO CHE ESSA NON DIPENDE DA QUANTO È GRANDE IL SISTEMA:

$\Rightarrow \tilde{U}_I = \tilde{U}_{II} = g(m_1, m_2, \dots, m_c) = g(\partial m_1, \partial m_2, \dots, \partial m_c)$ L'UNICO MODO PER OTTENERE QUESTO RISULTATO È QUELLO
 DI PORRE $\partial = 1$, OUNERO $q = 0$. QUINDI RISTRUTTIAMO PASSIAMO CONCLUDERE DICENDO CHE:

- a) LE GRANDEZZE ESTENSIVE SONO FUNZIONI OMOGENEE DI GRADO 1 RISPETTO LE MOLE;
- b) LE GRANDEZZE INTENSIVE SONO FUNZIONI OMOGENEE DI GRADO 0 RISPETTO LE MOLE.

QUANDO POSSO MISCELIARE I DUE COMPONENTI (ACQUA E ALCOL SI MISCELANO BENE) IL VOLUME UGUALE NON PIÙ 2L, MA IL VOLUME SI RIDUCE DI POCO, PROBABILMENTE LE MOLECOLE RIESCONO A COMPATTARSI MEGLIO; LE PROPRIETÀ ESTENSIVE NON SONO RISPETTATE, INFATTI LA PROPRIETÀ ESTENSIVA FINALE NON È LA SOMMA DI QUELLE INIZIALI, MA LA MISCELAZIONE HA FATTO CAMBIARE LE COSE. C'È UN SACCO DI PROPRIETÀ CHE INDICO CON LA SCRITTA ΔV_{MIX} CHE VALE PER IL VOLUME COME PER L'ENTALPIA, L'ENTROPIA, QUALCUNQUE GRANDEZZA ESTENSIVA, E NON UNO ESISTE.

ADesso INDICHIAMO CON Y UNA GENERICA GRANDEZZA ESTENSIVA IN FUNZIONE DI TEMPERATURA, PRESSIONE O COMPOSIZIONE:

$Y(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c)$ OP È UNA FUNZIONE OMOGENEA DI GRADO 1 RISPETTO AGLI m_i , ADesso DEFINISCO UN'ALTRA GRANDEZZA:

$\bar{Y}_i(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c) = \left(\frac{\partial Y}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i}$ POTTA VARIABILI PARIALI MOLARI OP È LA DERIVATA PARZIALE DI Y RISPETTO m_i ; SE PER ESEMPPIO Y È IL VOLUME, ALLORA \bar{Y}_i È IL VOLUME PARZIALE MOLARE DEL COMPONENTE i .

SE Y È ESTENSIVA, ALLORA PER DEFINIZIONE $Y(T, P, \alpha m_1, \alpha m_2, \dots) = \alpha Y(T, P, m_1, m_2, \dots)$; QUINDI SE NOI PER ESEMPPIO ABBIAMO $Y =$ VOLUME TALE CHE $V(2 \text{ MOL } H_2O, 2 \text{ MOL } ALCOL) = 2 V(1 \text{ MOL } H_2O, 1 \text{ MOL } ALCOL)$ OUNDO UN SISTEMA CON 2 MOL DI ACQUA E 2 MOL DI ALCOL LO SI PUÒ USARE COME 2 VOCI UN SISTEMA CON 1 MOL DI ACQUA E 1 MOL DI ALCOL. MENTRE INVECE SE ABBIAMO \bar{Y}_i INTENSIVA;

ALLORA PER DEFINIZIONE $\bar{Y}_i(T, P, \alpha m_1, \alpha m_2, \dots) = \bar{Y}_i(m_1, m_2, \dots)$ QUINDI PER ESEMPPIO IL VOLUME PARZIALE MOLARE DI UN VOSTRO HA CON 2 MOL DI H_2O È DUE MOL DI ALCOL EQUIVALE AL VOLUME PARZIALE MOLARE DELL'ACQUA IN UN SISTEMA CON UNA MOL DI H_2O E UNA MOL DI ALCOL, OUNDO $\bar{V}_{H_2O}(2 H_2O, 2 ALCOL) = \bar{V}_{H_2O}(1 H_2O, 1 ALCOL)$ PERÒ VISTO CHE IL VOLUME PARZIALE MOLARE È UNA GRANDEZZA INTENSIVA ALLORA LO SI PUÒ HOTTRE IN FUNZIONE DELLE FRAZIONI MOLARI (x_{H_2O}, x_{ALCOL}) PERCHÈ QUELLO CHE CONTA È LA COMPOSIZIONE DEL SISTEMA, NON QUANTA MATERIA C'È DENTRO. QUINDI IN PAROLE POUERE IL VOLUME PARZIALE MOLARE DI UNA SOSTANZA IN UNA MISCELA È LA VARIABILE E VOLUME PER OGNI MOL DI QUESTA SOSTANZA AGGIUNTA ALLA MISCELA. PER ESEMPPIO 1 MOL DI H_2O CHE CORRISPONDE A 18 g, POIENS LA DENSITÀ DELL'ACQUA È 1,00 g/cm³, OCCUPA UN VOLUME DI 18 cm³; SE AGGIUNGO 1 MOL DI ACQUA AD UN SERBATOIO CON SOLA ACQUA, ALLORA IL VOLUME AUMENTA DI 18 cm³, MA SE LO AGGIUNGO AD UN SERBATOIO CHE CONTIENE ALCOL IL VOLUME AUMENTA SOLO DI 14 cm³ E CIÒ DEPENDE DALLA CONDIZIONE E QUESTO 14 cm³ È IL VOLUME PARZIALE MOLARE DELL'ACQUA IN ALCOL.

ADesso POSSO APPLICARE GULERO:

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

QUESTA RELAZIONE LA USO PER UNIRLE LE PROPRIETÀ ESTENSIVE PER UN SISTEMA MISCELATO.

SE INVECE IL VOLUME NON CAMBIASSE, QUANDO SI DICE CHE IL SISTEMA SEGRIGATO (NON MISCELATO), ALLORA CAMBIA QUALCOSA:

$$\Rightarrow V = m_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} + m_{ALCOL} \bar{V}_{ALCOL} \text{ (MISCELATO)}; \Rightarrow V = m_{H_2O} \tilde{V}_{H_2O}^* + m_{ALCOL} \tilde{V}_{ALCOL}^* \text{ (SEGRIGATO)}$$

È INDICHIATO CON $\tilde{V}_{H_2O}^*$ IL VOLUME MOLARE DELL'ACQUA PURA. QUINDI QUELLO CHE UGUALE PUÒ È:

$\Rightarrow Y^*(T, P, m_1, m_2, \dots, m_c) = \sum m_i \tilde{Y}_i^*(T, P)$ PER UN SISTEMA SEGRIGATO; LA PROPRIETÀ MOLARE DELLA SOSTANZA PURA NON DEPENDE DALLE ALTRE SPECIE, MA SOLO DA TEMPERATURA E PRESSIONE. ADesso POSSIAMO DETERMINARE IL SACCO E PROPRIETÀ A SEGRIGATO DELLA MISCELAZIONE COME:

$$\Rightarrow \Delta Y_{MIX} = Y - Y^* = \sum m_i \bar{Y}_i - \sum m_i \tilde{Y}_i^* = \sum m_i (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i^*)$$

CON Y IL VALORE REALE DEL SISTEMA MISCELATO E Y^* IL VALORE CHE QUELLA PROPRIETÀ AUREBBE SE POSSO INVECE SEGRIGATO. TALUNTA PERÒ SI PRESENTANO CASI PARTICOLARI:

ΔY_{MIX} RISPETTO AGLI m_i TOTALI:

$$\Rightarrow \frac{\Delta Y_{MIX}}{m_{TOT}} = \Delta \tilde{Y}_{MIX} = \sum x_i (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i^*)$$

USARE UNO O USARE L'ALTRO È INDIFFERENTE.

DA NOTARE CHE $\left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right) = \mu_i$ È IL POTENZIALE CHIMICO, INFATTI IL POTENZIALE CHIMICO È UNA GRANDEZZA MOLARE PARZIALE.

$$\int dG = \int \mu_i dm_i$$

$$dG = \int \mu_i dm_i + \int \mu_i dM_i$$

L'UNICO MODO PER ESSERE USATI È CHE $\int \mu_i dM_i = 0$ (EQUAZIONE DI GIBBS-DUNGEN); PERÒ QUESTO RAGIONAMENTO LO SI PUÒ FARE SU OGNI GRANDEZZA ESTENSIVA ESPRESSA IN FUNZIONE DELLA PRESSIONE, DELLA TEMPERATURA E DELLA CONCENTRAZIONE. SE AUGMENTO MOLTO IL VOLUME ALLORA UNO UN NUOVO $\int \mu_i dV_i = 0$. COME POSSIAMO USARE GIBBS-DUNGEN CON IL VOLUME?



ABBIAMO UNA SOLUZIONE DI A E B CON IL VOLUME PARZIALE MOLARE DI A IN FUNZIONE DELLA PRESSIONE DI A $\bar{V}_A(x_A)$ CHE ABBIAMO MISURATO; CON GIBBS-DUNGEN NOI POSSIAMO DETERMINARE \bar{V}_B SENZA AIUTARCI DI DATI SUI SUBSTITUI SPERIMENTALI.

$\Rightarrow m_A d\bar{V}_A + m_B d\bar{V}_B$ (GIBBS-DUNGEN) ADDESSO DIVIDIAMO PER LA MOLE TOTALE M_{TOT} :

$$\Rightarrow \frac{m_A}{M_{TOT}} d\bar{V}_A + \frac{m_B}{M_{TOT}} d\bar{V}_B = 0 \Rightarrow x_A d\bar{V}_A + (1-x_A) d\bar{V}_B = 0$$

QUESTA LA POSSIAMO USARE COME UNA EQUAZIONE DIFFERENZIALE CHE POSSIAMO RISOLVERE RISPETTO $d\bar{V}_B$:

$$\Rightarrow d\bar{V}_B = -\frac{x_A}{1-x_A} d\bar{V}_A(x_A)$$

ADDESSO MOLTIPLICHO E DIVIDO PARZIALMENTE PER dx_A E VISTO CHE LE VARIABILI SONO STATE SEPARATE POSSIAMO INTEGRARE:

$$\Rightarrow d\bar{V}_B = -\frac{x_A}{1-x_A} \frac{d\bar{V}_A(x_A)}{dx_A} dx_A \Rightarrow \int_{\bar{V}_B|_{x_A=0}}^{\bar{V}_B|_{x_A=x_{A1}}} d\bar{V}_B = -\int_0^{x_{A1}} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d\bar{V}_A(x_A)}{dx_A} dx_A$$

ADDESSO RICORDIAMOCI CHE NOI DEFINIMMO LE CONDIZIONI DI CONTORNO QUANDO LA PRESSIONE MOLARE DI A VALE ZERO, UN'altra DISEGNO CHE C'È SOLO B IN SOLUZIONE E QUINDI IN QUESTO CASO $\bar{V}_B = \bar{V}_B^*$:

$$\Rightarrow \bar{V}_B(x_{A1}) - \bar{V}_B^* = \int_0^{x_{A1}} \frac{x_A}{1-x_A} \frac{d\bar{V}_A}{dx_A} dx_A$$

DUOS SONO IMPORTANTI GLI EFFETTI DI MISCELA? SUI CALORI DI MISCELA; RICORDIAMOCI LA DEFINIZIONE DI ENTALPIA DI UN SISTEMA MISCELO E DATO CHE L'ENTALPIA È UNA GRANDEZZA ESTENSIVA POSSO VARIARE IL SITO DI PROPRIETÀ PORTATO ALLA MISCELAZIONE:

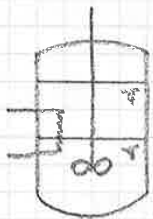
$$H = \int m_i \bar{H}_i \quad \Delta H_{MIX} = H - H^*$$

ADDESSO CONSIDERIAMO UN ESEMPIO PER COMPRESERRE BENE IL CONCETTO:

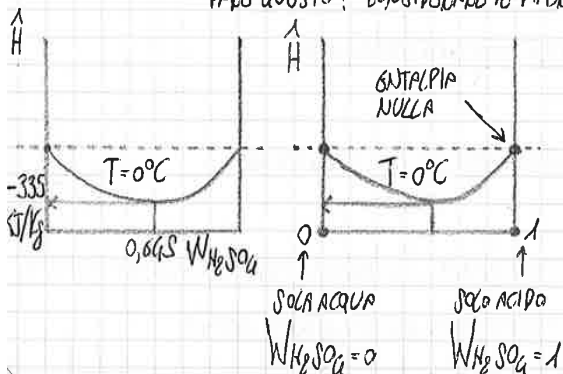


ABBIAMO DUE SOSTANZE A E B CON TEMPERATURA E PRESSIONE COSTANTE; LE DUE SOSTANZE ALL'INIZIO SONO SEPARATE, POI LE MISCELO TENENDO COSTANTE LA TEMPERATURA. PER TENERE COSTANTE LA TEMPERATURA DEVO SOTTRARRE O ASSORBIRE DEL CALORE; QUESTO CALORE A P COSTANTE È LA VARIAZIONE DI ENTALPIA:

$$q_p = H_{FIN} (\text{ENTALPIA SISTEMA MISCELO}) - H_{INIZ} (\text{ENTALPIA SISTEMA SEPARATO}) = H - H^* = \Delta H_{MIX}$$



ABBIAMO $H_2O = 3 \text{ MOLE}$ ($18,02 \text{ g/MOLE}$) E $H_2SO_4 = 1 \text{ MOLE}$ ($98,08 \text{ g/MOLE}$) ALL'INIZIO SEPARATE USANDO PER MI MISCELI IN MODO ISOTERMO A 0°C E 1 BAR. A CONTATTO COL SEBASTOLO ABBIAMO UNA SEBASTINO IN CUI CIRCOLA ACQUA FREDDA CHE QUINDI SOTTIENE CALORE PER TENERE COSTANTE LA TEMPERATURA; QUANTO CALORE DEVO FORNIRE PER TENERE COSTANTE LA TEMPERATURA QUESTO? CONSIDERARE LE PIAGRANTIA ENTALPIA-CONCENTRAZIONE H_2SO_4 :



SUL GRAFICO CI VIENE DATA LA PRESSIONE INTRINSECA DI H_2SO_4 QUINDI DEVO RICALCOLARLA:

$$m_{H_2O} = m M_{H_2O} = 3 \cdot 18,02 = 54,06 \text{ g}$$

$$m_{H_2SO_4} = m M_{H_2SO_4} = 1 \cdot 98,08 = 98,08 \text{ g}$$

$$W_{H_2SO_4} = \frac{98,08}{98,08 + 54,06} = 0,645 \text{ (64\%)}$$

QUINDI SUL GRAFICO CONSIDERO LA ISO TERMA A 0°C E $W_{H_2SO_4} = 64\%$

E MI POSSO LEGGERE L'ENTALPIA DEL SISTEMA MISCELO, OUNDO $H_{FIN} = -335 \text{ KJ/Kg}$,

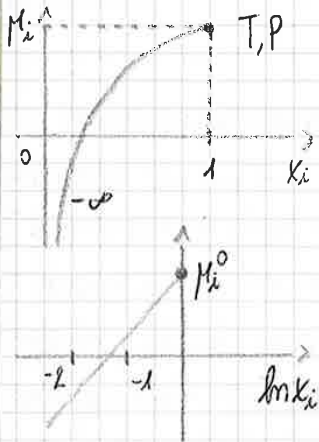
b) NOL È TRATTO IL ΔU SI CALCOLA COSÌ $\Delta U_2 = \Delta U_{H_2O} + \Delta U_{CO_2} + \Delta U_{ACALIO} = m_{H_2O} \tilde{C}_{H_2O} \Delta T + m_{CO_2} \tilde{C}_{CO_2} \Delta T + m_{AC} \tilde{C}_{AC} \Delta T =$
 = (LA CAPACITÀ TERMOICA DEI PRODOTTI È TRASCURABILE, MA SI CONSIDERA SOLO L'ACQUA E I TERMOSTATAZIONI E L'ACCIAIO) = $\Delta T (m_{H_2O} \tilde{C}_{H_2O} + m_{AC} \tilde{C}_{AC})$
 PER CALCOLARE LA MASSA DELL'ACQUA E TERMOSTATAZIONI: $V = 2,5 \text{ l} = 2500 \text{ cm}^3 \Rightarrow m(g) = 0,9973 \cdot 2500 = 249325 \text{ g} =$
 $= 2,50 \text{ l (Kg)} \Rightarrow \Delta T (2,50325 \cdot 4,18 + 14050 \cdot 0,45) = \Delta U \Rightarrow \Delta U_2 = \Delta T (104850 \text{ J})$ ALLA FINE SI OTTIENE:
 $\Rightarrow \Delta U_{TOT} = \Delta U_{REAZ} + \Delta U_2 = -12,04 + \Delta T (104850 \text{ J}) = 0 \Rightarrow \Delta T = \frac{12,04 \text{ KJ}}{104850 \text{ J/}^\circ\text{C}} = \frac{12040}{104850} = 0,011 \text{ }^\circ\text{C};$
 $\Rightarrow T_2 = T_1 + \Delta T = 24,03 + 0,011 = \underline{24,04 \text{ }^\circ\text{C}}$

I CASI IDEALIZZATI SONO MOLTO IMPORTANTI IN QUANTO SONO LA BASE PER I CASI REALI, ABBIAMO VISTO IL CASO DELLE MISCELE DI GAS IDEALI PER I QUALI AVIAMO DEFINITO IL POTENZIALE CHIMICO PER I VARI COMPONENTI COSÌ:

$\Rightarrow \mu_i(P, T, x_1, x_2, \dots) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P x_i / p^\circ$ CON $\mu_i^\circ(T)$ IL POTENZIALE DEL COMPONENTE PURO NELLO STATO STANDARD, OGGI ALLA TEMPERATURA T DELLA MISCELA E LA PRESSIONE STANDARD DI 1 BAR, QUINDI DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA. LE MISCELE DI GAS IDEALI SONO LA BASE PER DESCRIVERE LE MISCELE GASSOSE.

TUTTAVIA UN'ALTRA CONDIZIONE IDEALIZZATA È QUELLA DI SOLUZIONE IDEALE (MISCELA IDEALE) CHE COSTITUISCE LA BASE PER DESCRIVERE LE MISCELE LIQUIDE E SOLIDE IN CUI STABILI INTERAZIONI MOLECOLARI NON SONO NULLE COME NELLE MISCELE DI GAS IDEALI. ANCHE UNA SOLUZIONE IDEALE VIENE DESCRITTA PANDO UNA ESPRESSIONE DEL POTENZIALE CHIMICO:

$\Rightarrow \mu_i(P, T, x_1, x_2, \dots) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$ CON $\mu_i^\circ(T, P)$ IL POTENZIALE CHIMICO DEL COMPONENTE PURO ALLA PRESSIONE E ALLA TEMPERATURA DELLA MISCELA, MENTRE IL SECONDO TERMINE CI DA L'OPPORTO DELLA COMPOSIZIONE. COSA CORRISPONDE QUESTA LEGGE?



SE RIABILITIAMO IL POTENZIALE CHIMICO AD UNA COSTA T E P CON LA PRESSIONE DEL COMPONENTE i -ESIMO, SI VEDE CHE SE x_i VA A 1 IL LOGARITMO VA A ZERO E IL POTENZIALE CHIMICO CORRISPONDE AL POTENZIALE CHIMICO DELLO STATO STANDARD (COMPONENTE PURO), MENTRE INVECE SE x_i VA A ZERO IL POTENZIALE VA COME $-\infty$. INOLTRE SI VEDE DALLA LEGGE CHE IL POTENZIALE È DATO DALL'EQUAZIONE DI UNA RETTA, INFATTI μ_i È LINEARE RISPETTO $\ln x_i$; È UNA RETTA TRASLATA VERSO L'ALTO DI μ_i° E PENDENZA RT . PER UN COMPONENTE PURO INOLTRE VALE CHE $\mu_i^\circ = \tilde{G}_i^*(T, P) \Rightarrow \mu_i = \tilde{G}_i$ QUINDI LA LEGGE SI SCRIVE ANCHE COSÌ:
 $\Rightarrow \mu_i = \tilde{G}_i^*(T, P) + RT \ln x_i$.

ADesso USIAMO LE VARIABILI DI PROPRIETÀ DI UNA SOLUZIONE IDEALE A SEGUITO DELLA MISCELAZIONE:

$\Delta G_{MIX} = G(\text{OPPORTIVO}) - G^*(\text{DE PORSO SEGREGATO}) = \sum m_i \bar{G}_i - \sum m_i \tilde{G}_i^*$ SAPENDO CHE $\mu_i = \bar{G}_i$:

$\Delta G_{MIX} = \sum m_i (\mu_i - \tilde{G}_i^*) = \sum m_i (\tilde{G}_i^* + RT \ln x_i - \tilde{G}_i^*) = RT \sum m_i \ln x_i$; QUINDI ALLA FINE SI OTTIENE:

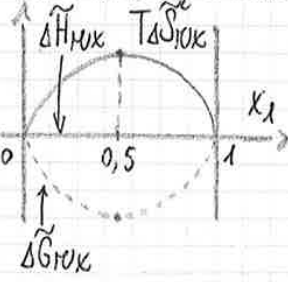
$\Rightarrow \Delta G_{MIX} = RT \sum m_i \ln x_i$; POIACHÉ $x_i < 1 \Rightarrow \Delta G_{MIX} < 0$ QUESTO VAL DI PIÙ CHE LA MISCELAZIONE È SPONTANEA, IL SISTEMA SURVE SPONTANEAMENTE DA UN SISTEMA SEGREGATO AD UNO MISCELATO.

$\Delta S_{MIX} = S - S^* = \sum m_i (\bar{S}_i - \tilde{S}_i^*)$; COSÌ CALCOLIAMO \bar{S}_i ? SAPENDO CHE $(\frac{\partial G}{\partial T})_{P, m_k} = -S$ NOI POSSIAMO PASSARE ALLO GRADUOLO PARLARE SEPARATEMENTE AGGIUNGENDO IL FOSFICO E LA BARBA SOPRA:

$\Rightarrow (\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T})_{P, m_k} = -\bar{S}_i \Rightarrow \bar{S}_i = -(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T})_{P, m_k} = -(\frac{\partial \mu_i}{\partial T})_{P, m_k} = -\frac{\partial}{\partial T} [\tilde{G}_i^*(T, P) + RT \ln x_i] =$

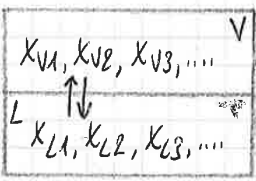
CONSIDERIAMO UNA MISCELA BINARIA A 2 COMPONENTI E UNCIAMMO LE VARIE GRANDZZE DIVIDENDO IN QUEL PER LE MOLE TOTALI:

$\Rightarrow \Delta \tilde{G}_{mix} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$; $\Delta \tilde{H}_{mix} = 0$; $T \Delta \tilde{S}_{mix} = -TR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$. INOLTRE POSSO SCEGLIERE AL POSTO DI x_2 IL COMPLEMENTO A 1 $\Rightarrow 1 - x_1$ (2 COMPONENTI):



POSSO DERIVARE LE 3 GRANDZZE IN FUNZIONE DI x_1 E QUELLO CHE SI ASSERVA E' CHE:

$\Delta \tilde{G}_{mix} = \Delta \tilde{H}_{mix} - T \Delta \tilde{S}_{mix}$ MA $\Delta \tilde{H}_{mix} = 0 \Rightarrow \Delta \tilde{G}_{mix} = -T \Delta \tilde{S}_{mix}$; MA LO SI POTREVA USARE ANCHE PALLE RELAZIONI CHE ABBIAMO SCRITTO INOLTRE RISPETTO LA TEMPERA PER T. QUINDI I DUE TERMINI $\Delta \tilde{G}_{mix}$ E $T \Delta \tilde{S}_{mix}$ SONO UGUALI, MA DI SEGNO CONTRARIO, E QUINDI I DUE GRAFICI SONO SIMMETRICI CON UN TRASLATO IN $x_1 = 0,5$. QUINDI IN UNA MISCELA IDEALE $\Delta \tilde{G}_{mix}$ DIPENDE SOLO PER TERMINO ENTROPICO, DA COME SI ORIENTANO LE MOLECOLE PER PORTARSI AD UNO STATO PIU' STABILE (SI PENDE PALL'INIZIATO DI DISORDINE, NON DAL TERMINO ENERGETICO CHE PRESUPDE UNA L: BILANCI DI CALORE O MISCELA).



APRESSO USIAMO DI ANALIZZARE LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO. CONSIDERIAMO UN SISTEMA A T, P COSTANTE E IN PARTICOLARE CONSIDERIAMO L'EQUILIBRIO TRA UN LIQUIDO (SOLUZIONE IDEALE) E UN VAPORE (MISCELA DI GAS IDEALI). LE VARIE SPECIE PASSANO DA UNA FASE ALL'ALTRA, IL SISTEMA GIURCA E SI PORTA ALL'EQUILIBRIO; IO VOGLIO LE RELAZIONI NECESSARIE DI LIQUIDO E DI VAPORE ALL'EQUILIBRIO.

INNANZITUTTO LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO E' CHE I POTENZIALI CHIMICI DEI COMPONENTI NELLA FASE LIQUIDA SIANO UGUALI A QUELLI NELLA FASE DI VAPORE, IO CHE SI RIASSUME COSI':

$\Rightarrow \mu_{i,V}(P, T, x_{V1}, x_{V2}, \dots) = \mu_{i,L}(P, T, x_{L1}, x_{L2}, \dots)$; NOI SAPPIAMO CHE I POTENZIALI CHIMICI SI ESPRIMONO COSI':

$\mu_{i,V} = \mu_{i,V}^{\circ}(T) + RT \ln(P x_{V,i} / P^{\circ})$ $\mu_{i,L} = \mu_{i,L}^{\circ}(P, T) + RT \ln x_{i,L}$ USANDO SI OTTIENE:

$\Rightarrow \mu_{i,V}^{\circ}(T) + RT \ln(P x_{V,i} / P^{\circ}) = \mu_{i,L}^{\circ}(P, T) + RT \ln x_{i,L}$ (MULTICOMPONENTS) CONDIZIONE (1);



APRESSO CONSIDERIAMO LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO SE CI POSSO SECO LE COMPONENTI I-SIMO, QUINDI SIAMO CONSIDERANDO UN SISTEMA MONOCOMPONENTE. IN UN EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE A 1 COMPONENTE BASTA PASSARE SOLO LA TEMPERATURA (1 GRADO DI LIBERTA'); LA PRESSIONE CHE IL SUO VAPORE ESERCITA ALL'EQUILIBRIO E' SEMPLICEMENTE LA TENSIONE DI VAPORE $P_{V,i}(T)$. QUINDI LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO SARA':

$\Rightarrow \mu_{V,i} = \mu_{L,i}$ CON $\mu_{V,i} = \mu_{V,i}^{\circ}(T) + RT \ln(P_{V,i} / P^{\circ})$ $\mu_{L,i} = \mu_{L,i}^{\circ} + RT \ln x_i^{\circ}$ (C'E' SOLO QUEL COMPONENTE E' QUINDI $x_i = 1$); ORA USANDO LE DUE ESPRESSIONI SI OTTIENE:

$\Rightarrow \mu_{V,i}^{\circ}(T) + RT \ln(P_{V,i} / P^{\circ}) = \mu_{L,i}^{\circ}(P_{V,i}(T), T)$ (MONOCOMPONENTS) CONDIZIONE (2);

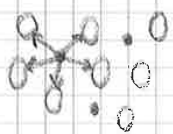
APRESSO SOTTRAENDO MEMBRO A MEMBRO LE DUE CONDIZIONI, IN QUESTO MODO I POTENZIALI $\mu_{V,i}^{\circ}(T)$ SI CANCELLANO E SI OTTIENE:

$\Rightarrow RT \ln \left[\frac{P_{V,i}}{P^{\circ}} \cdot \frac{P^{\circ}}{P_{V,i}(T)} \right] = \left[\mu_{L,i}^{\circ}(P, T) - \mu_{L,i}^{\circ}(P_{V,i}, T) \right] + RT \ln x_{i,L}$; IL TERMINO SOTTOCINQUATO LO SI PUO' ESCRIVERE IN QUESTO MODO:

$\mu_{L,i}^{\circ}(P, T) - \mu_{L,i}^{\circ}(T, P_{V,i}) = \tilde{G}_{L,i}^*(T, P) - \tilde{G}_{L,i}^*(T, P_{V,i}) = \int_{P_{V,i}}^P \left(\frac{\partial \tilde{G}_{L,i}^*}{\partial P} \right)_T dP$ QUESTO TERMINO LO POSSIAMO USARE RICORRENDO CHE L'INTEGRALE E' L'ANTIDERIVATA:

$\Rightarrow \int \frac{df(x)}{dx} dx = f(x) + C \Rightarrow \int_a^b \frac{df(x)}{dx} dx = f(b) - f(a)$. BENE APRESSO POSSIAMO SCEGLIERE CHE:

SOLUZIONI IDEALMENTE DICILUTE: IN UN'AMBITO NOI SAPPIAMO CHE IN UNA SOLUZIONE POSSIAMO DISTINGUERE TRA SOLVENTE E SOLUTO, IN CUI IL PRIMO È QUELLO PRESENTE IN MAGGIORE QUANTITÀ E CHE FORMA UN SOLUTO SOLIDO, LIQUIDO O GASSOSO E NON DOVEREBBERO PENSAVERE CON IL SOLUTO (POSSONO ESSERE MORTI); IL SOLUTO È QUELLO PRESENTE IN QUANTITÀ PIÙ BASSA. MA SOLUZIONI IDEALMENTE DICILUTE COSA VUOL DIRE DA UN PUNTO DI VISTA MOLECOLARE?

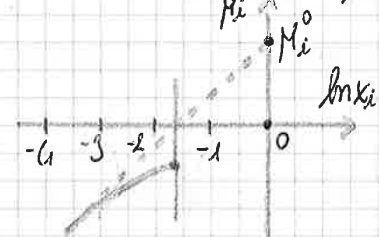


• SOLUTO IN UNA SOLUZIONE IDEALMENTE DICILUTE LE MOLECOLE DI SOLUTO SENTONO INTERAZIONI SOLO CON UNO =
 ○ SOLVENTE LE MOLECOLE DI SOLVENTE E NON CON LE ALTRE MOLECOLE DI SOLUTO. IN GENERALE LE SOLUZIONI DI QUESTO
 GENERE SONO QUELLE CON SOLUTI NEUTRI E A BASSO PESO MOLECOLARE, SE IL PESO MOLECOLARE AUMENTA

TASSO, L'INTERAZIONE SI INDEBOLISCE A SENTIRE DI PIÙ. LE SOLUZIONI CON PARTICELLE CARICHE NON SONO CONSIDERATE IDEALMENTE DICILUTE PERCHÉ LE INTERAZIONI ELETTRICHE SI SENTONO.

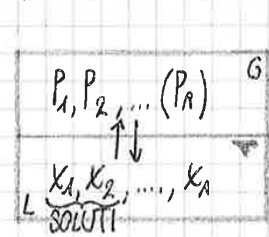
PER POTER DESCRIVERE UNA SOLUZIONE DI QUESTO TIPO, LE LEGGI SONO PIÙ COMPLESSE PER IL SOLVENTE E PER IL SOLUTO; IL SOLVENTE LO CHIAMA MO A, MENTRE IL SOLUTO È PERCHÉ CE NE PUÒ ESSERE PIÙ DI UNO. SIA PER L'UNO CHE PER L'ALTRO DEFINIAMO I POTENZIALI CHIMICI:

- a) SOLVENTE A: $\mu_A = \mu_A^0(P, T) + RT \ln x_A$ CON $\mu_A^0(P, T)$ IL POTENZIALE DEL SOLVENTE PURO ALLA P, T DELLA SOLUZIONE;
- b) SOLUTO i: $\mu_i = \mu_i^0(P, T, A) + RT \ln x_i$ CON $\mu_i^0(P, T, A)$ IL POTENZIALE CHIMICO UMUNITATO ALLA PRESSIONE E TEMPERATURA DELLA SOLUZIONE, CONSIDERANDO IL COMPONENTE i PURO NELLO STATO DI ASSERIBUZIONE DELLA MISCELA (SE IL SOLVENTE È LIQUIDO SI CONSIDERA IL COMPONENTE ALLO STATO LIQUIDO), CON PROPRIETÀ ESTRAPOLATE DALLA CONDIZIONE DI DICILUTE INFINITA. PERCHÉ TUTTO QUESTO?



SE IL SISTEMA È MOLTO DICILUTE (BASSA CONCENTRAZIONE DI SOLUTO) ABBIAMO VISTO CHE C'È UNA RELAZIONE LINEARE TRA μ_i E $\ln x_i$, MA IL SISTEMA È MOLTO CONCENTRATO IN GENERALE QUESTO NON VALE. LA CURVA SOTTO CI DA $\mu_i^0 + RT \ln x_i$ CHE AD UN CERTO PUNTO SI FORMA PERCHÉ ABBIAMO RAGGIUNTO IL LIMITE DI SOLUBILITÀ, NON CI STANNO PIÙ GRANDE, MA SUPPLEMENTO DI ESSERE IN

CONDIZIONI DI DICILUTE INFINITA (x_i MOLTO BASSO) ALLORA LA CURVA NON SI FORMA, MA PROSEGUE FINO $x_i = 1$ ($\ln x_i = 0$) E INTERSECA L'ASSE DEI POTENZIALI IN μ_i^0 : QUESTO È IL NOSTRO POTENZIALE STANDARD CHE DIPENDE ANCHE DAL TIPO DI SOLVENTE. LE SOLUZIONI IDEALMENTE DICILUTE SONO LA BASE PER DESCRIVERE LE SOLUZIONI DI GAS IN LIQUIDI E SOLIDI IN LIQUIDI.



CONSIDERIAMO UN EQUILIBRIO GAS-LIQUIDO CHE NON È LA STESSA COSA DI VAPORE-LIQUIDO IN QUANTO IL VAPORE PUÒ DIVENTARE LIQUIDO MEDIANTE SEMPLICI COMPRESIONI, IL GAS NO MISCELO, CE OCCORRE ANCHE UN RAPPREZZAMENTO. IN QUESTO CASO IL GAS È UNA MISCELA DI GAS IDEALI E IL LIQUIDO È UNA SOLUZIONE IDEALMENTE DICILUTE (SE IL SOLVENTE È VOCATICO, POTREBBE AVERE ANCHE UNA TENSIONE DI VAPORE DEL SOLVENTE P_A). PER IL SOLVENTE LIQUIDO LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO È QUELLA DATA DALLA LEGGE DI RAULT. PER I SOLUTI MISCELO:

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

AVENDO DIVISO TUTTO PER RT:

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{P_i/P^0}{x_{L,i}} \right) = \frac{\mu_{L,i}^0(P, T) - \mu_{G,i}^0(T)}{RT} \quad (\text{CON } x_{L,i} \text{ I SOLUTI}) \Rightarrow P_i = x_{L,i} P^0 \cdot \exp \left\{ \frac{\mu_{L,i}^0(P, T) - \mu_{G,i}^0(T)}{RT} \right\} = x_{L,i} K(T)$$

SE NOI CONSIDERIAMO IL TERMINO $\mu_{L,i}^0(P, T)$ POSSIAMO DIRE CHE NELLA FASE LIQUIDA LA DIPENDENZA DALLA PRESSIONE È POCO SE NON PER PRESSIONI DI 20-30 BAR; QUINDI SE LA PRESSIONE NON È TROPPO ALTA IL TERMINO K DIPENDE SOLO DA T:

$$\Rightarrow P_i = x_{L,i} K_i(T)$$

QUESTA È LA LEGGE DI HENRY PER I SOLUTI. QUINDI LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO PER IL SOLVENTE PORTA ALLA LEGGE DI RAULT, QUELLA PER I SOLUTI PORTA ALLA LEGGE DI HENRY. LA LEGGE DI HENRY RIGUARDA

COME TERMINES ABSOLUTO DEVO CONSIDERARE IL VOLUME MOLARE PER UN GAS IDEALE E SEGUO LO STESSO RAZIONAMENTO:

$$\tilde{V}_g = \left(\frac{\partial \tilde{G}_g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{M}_g}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left[\mu^\circ(T) + RT \ln P - RT \ln P^\circ \right] = RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T \quad \text{INTEGRANDO CON RESPECTO A P SI OTTIENES:}$$

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

ADesso PRENDO QUESTA RELAZIONE E QUELLA DI PRIMA E NE FACCO IL RAPPORTO:

$$\frac{f(P_2)}{f(P_1)} = \exp \left\{ \frac{1}{RT_{P_1}} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V} dP \right\} \Rightarrow \frac{f(P_2)}{P_2} \cdot \frac{P_1}{f(P_1)} = \exp \left\{ \frac{1}{RT_{P_1}} \int_{P_1}^{P_2} (\tilde{V} - \tilde{V}_g) dP \right\} \quad \text{COME SAPPIAMO CHE LA PRESSIONE}$$

P_1 TENDENDO A ZERO, QUINDI A COMPORTARSI COME IDEALE, ALLORA FUGACITÀ E PRESSIONE SONO LO STESSO VALORE, QUINDI SE $P_1 \rightarrow 0 \Rightarrow f(P_1) \rightarrow P_1 \Rightarrow f(P_1)/P_1 \rightarrow 1$;

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ \frac{1}{RT_{P_1}} \int_{P_1}^{P_2} \tilde{V}_g dP \right\} \Rightarrow \frac{f(P_2)}{P_2} = \exp \left\{ \frac{1}{RT_0} \int_{P_0}^{P_2} (\tilde{V} - \tilde{V}_g) dP \right\} \quad \text{CON } \tilde{V} \text{ IL VOLUME MOLARE EFFETTIVO,}$$

MENTRE \tilde{V}_g IL VOLUME MOLARE CHE

IL GAS NUBESSE SE FOSSE IDEALE. QUINDI RIASSUMENDO ABBIAMO VISTO CHE PER I GAS PURI E PER I GAS IDEALI VALGONO PUL POTENZIALI DI LIBERTÀ, IN PARTICOLARE PER I GAS PURI ABBIAMO INTRODOTTO AL POSTO DELLA PRESSIONE UNA ALTRA GRANDEZZA, CHE È LA FUGACITÀ E INOLTRE ABBIAMO DEFINITO IN $\mu^\circ(T)$ ESTERPOLANDO DAL COMPORTAMENTO IDEALE FINO A QUANDO $\ln(P/P^\circ) = 0$. QUINDI A BASSE PRESSIONI IL COMPORTAMENTO DEL GAS REALE È PERTINENTE. INFINE ABBIAMO RICALCO LA FUGACITÀ AD UNA CERTA PRESSIONE E RICAVATO LA FORMULA SOPRA CON \tilde{V} IL VOLUME MOLARE EFFETTIVO CHE CI VIENE DATO DA UNA EQUAZIONE DI STATO UCCINOSTRICA E \tilde{V}_g CHE È DATO DA RT/P .

TUTTO QUESTO LO ABBIAMO VISTO PER I GAS PURI, MA SE AVESSI UNA MISCELA DI GAS NON IDEALI ALLORA PER OGNI COMPONENTE:

a) SE LA MISCELA È IDEALE: $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)$;

b) SE LA MISCELA È REALE: $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(f_i/P^\circ)$ CON $\mu_i^\circ(T)$ IL NOSTRO SOLITO POTENZIALE MISCO STATO STANDARD CON LA PRESSIONE PARI ALLA PRESSIONE STANDARD, LA TEMPERATURA DELLA MISCELA, GAS PURO CON COMPORTAMENTO IDEALE. f_i È FUNZIONE DELLA PRESSIONE, DELLA TEMPERATURA E DELLA COMPOSIZIONE; NON LO DIMOSTREREMO, MA UNA COSA CHE VIENE FUORI È:

$$\Rightarrow \ln \frac{f_i}{P_i} = \frac{1}{RT_0} \int_{P_0}^P (\tilde{V}_i - \tilde{V}_g) dP \quad \text{AL POSTO DEL VOLUME MOLARE ABBIAMO IL VOLUME PARZIALE, NON A CASO PER UN COMPONENTE PURO IL VOLUME PARZIALE È UGUALE AL VOLUME REALE. INOLTRE PER OGNI COMPONENTE POSSO DEFINIRE IL$$

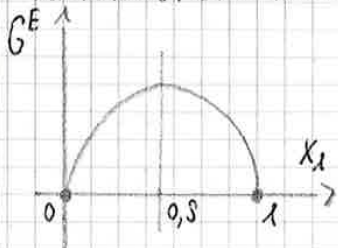
IL PROPRIO COEFFICIENTE DI FUGACITÀ $\phi = f_i/P_i$. TUTTAVIA L'INTEGRALE IN PARENTESI NON È UN CALCOLO SEMPLICE PERCHÉ BISOGNEREBBE PARTIRE DALL'EQUAZIONE DI STATO DELLA MISCELA $V(P, T, m_1, m_2, \dots)$ POI DA QUESTA LA DERIVO RESPECTO A m_i PER OTTENERE IL VOLUME PARZIALE, INFATTI $\tilde{V}_i(P, T, m_1, m_2, \dots) = \partial V / \partial m_i$, SI SOSTITUISCE E SI FA L'INTEGRALE; È UN CALCOLO LUNGO E QUINDI SI FA UNA APPROSSIMAZIONE, CHE È SI APPLICA LA LEGGE DI LEWIS-RANDAL CHE DICE CHE $\phi_i(P, T, x_1, x_2, \dots) \approx \phi_i^*$ OUNDE IL COEFFICIENTE DI FUGACITÀ DI UNA SPECIE IN MISCELA È APPROSSIMATIVAMENTE UGUALE AL COEFFICIENTE CHE LA SPECIE NUBESSE SE FOSSE DA SOLA MISCELA PRESSO CONDIZIONI DI TEMPERATURA E PRESSIONE, OUNDE QUELLA CHE SI CALCOLA O DA TABELLA O COL DIAGRAMMA DELLO STATI CORRISPONDENTI; QUESTA APPROSSIMAZIONE PRODUCE UN ERRORI ABBASTANZA GRANDE, MA PIÙ PICCOLO CON I GAS IDEALI IN CUI IL COEFFICIENTE È PROSSIMO ALL'UNITÀ. QUINDI POTREMO SCRIVERE $f_i = x_i \phi_i^*$ QUINDI LA FUGACITÀ REALE DEL COMPONENTE MULTIPLICATA PER LA FUGACITÀ CHE IL COMPONENTE NUBESSE SE FOSSE PURO.

ABBIAMO SEMPLICE SOLITO FINORA I POTENZIALI COME: $\mu = \mu^\circ$ (POTENZIALE STANDARD) + $RT \ln \dots$ QUINDI COME IL LOGARITMO DI QUALCOSA CHE VARIA, PER I GAS IDEALI SARREBBE P_i/P° , PER I GAS PURI SARREBBE f_i/P° ; QUESTO QUALCOSA LO INDICHIAMO CON a_i E LA CHIAMIAMO ATTIVITÀ: $\mu = \mu^\circ + RT \ln a_i$ L'ATTIVITÀ NON HA UNA DEFINIZIONE UNIVUCA, MA PIÙ ENTRA BENE DEFINITO UNA VOLTA CHE ABBIAMO

Perciò che $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i x_i$ e che $\mu_i^{(i)} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ con i due potenziali standard che si addono perché hanno riferimento allo stesso componente puro. In questo modo avremo $G^E(P, T, m_1, m_2, \dots)$ possiamo derivare rispetto m_i :

$\ln y_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^E}{\partial m_i}$; adesso per poter valutare i y_i dobbiamo sapere dalle nostre espressioni a G^E ; per fare questo esistono dei modelli che consentono di ricavare G^E in funzione di un certo numero di parametri che vanno ricavati sperimentalmente.

IL PRIMO MODELLO CHE CONSIDERIAMO È IL MODELLO DI MARGULES A 1 COSTANTE:



CONSIDERANDO PER SEMPLICITÀ MISCELE BINARIE, ALLORA DIACERAMANDO G^E CON LA PRESSIONE MOLALE DI UNO DEI COMPONENTI, ALLORA SI USA CHE SE $x_1 = 0$ E $x_1 = 1$ ALLORA $G^E = 0$ PERCHÉ È CORRETO SE NON CI FOSSE LA MISCELA (1 SOLO COMPONENTE); NEI CASI INTERMEDI $G^E \neq 0$ E IN ALTRE PAROLE CI PERMETTE DI ESPRIMERE LE DEVIAZIONI DI UNA MISCELA DALL'IDEALITÀ. IL COMPORTAMENTO PIÙ SEMPLICE DA ASSUMERSI È CHE LA

MISCELA SI COMPORTI IN MODO SIMMETRICO IN MODO DA FORMARE UNA PARABOLA CENTRATA IN 0,5 E QUESTA È L'ASSUNZIONE DI MARGULES:

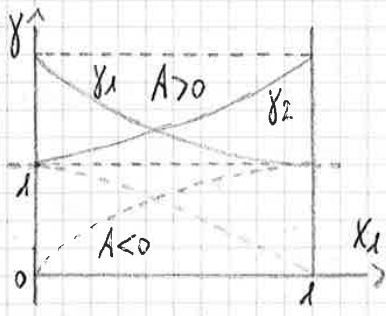
$\tilde{G}^E = \frac{G^E}{m_1 + m_2} = A x_1 x_2 = A x_1 (1 - x_1)$ L'ESPRESSIONE LIBERA IN ECCESSO SEGUE QUESTA RELAZIONE. IL PARAMETRO A VIENE DETERMINATO Sperimentalmente; QUESTA RELAZIONE TUTTAVIA È TROPPO SEMPLIFICATA, QUINDI SI COSTRUISCE

SCHE SI COMPORTANO IN QUESTO MODO, MA PERMETTE DI DESCRIVERE ALCUNI PARAMETRI:

$G^E = (m_1 + m_2) A x_1 x_2 = \left(\text{con } x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \text{ e } x_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) = A \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ADesso POSSIAMO RICAVARE I NOSTRI y_i :

$\Rightarrow \ln y_1 = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^E}{\partial m_1} = \frac{1}{RT} \left\{ \frac{m_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \right\} = \frac{1}{RT} \left\{ x_2 - x_1 x_2 \right\} = \frac{1}{RT} x_2 (1 - x_1)$ QUELLO SI OTTIENE È:
 $\Rightarrow RT \ln y_1 = A x_2^2$ e $RT \ln y_2 = A x_1^2$ ABBIAMO LO

STESSO RAGIONAMENTO ANCHE CON L'ALTRO COMPONENTE ESPRIMENDO TUTTO IN TERMINI DI x_2 :



$\Rightarrow y_1 = \exp \left\{ \frac{A}{RT} x_2^2 \right\}$ e $y_2 = \exp \left\{ \frac{A}{RT} x_1^2 \right\}$ DIACERAMANDO QUESTE ESPRESSIONI SI USA CHE CORRE È RAZIONALE ASPETTARSI SE PER ESEMPPIO $x_2 = 0 \Rightarrow y_1 = 1$ E LE DUE FUNZIONI SONO SIMMETRICHE TRA DI LOLO, MA CONTINUOUS PER $A > 0$ LA PARABOLA È RIBALTATA VERSO L'ALTO, MA PER $A < 0$ LA PARABOLA È RIBALTATA VERSO IL BASSO (L'ESPONENZIALE SAREBBE NEGATIVO). TUTTAVIA NON SI TROVA QUINDI FINE CHE y_1 E y_2 SIANO SIMMETRICI, VOLESSE DIRE CHE I DUE COMPONENTI SONO

IN UNO STADIA DI LOLO È LA MISCELA SAREBBE IDEALE. CI SONO ALTRE ESPRESSIONI CHE CI DANNO DEI G^E MIGLIORI CORRE PER ESEMPPIO IL MODELLO DI MARGULES A 2 COSTANTI LA CUI ASSUNZIONE È:

$\tilde{G}^E = x_1 x_2 \left\{ A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right\}$ I TERMINI DAG C IN POI SI POSSONO TRASCURARE E LE ESPRESSIONI DEI NOSTRI COEFFICIENTI DI ATTIVITÀ SONO:

$RT \ln y_1 = x_2^2 (\alpha_1 + \beta_1 x_2)$ $\alpha_1 = A + 3B$ $\beta_1 = -4B$ QUINDI STAVOLTA DUE SONO I PARAMETRI SPERIMENTALI
 $RT \ln y_2 = x_1^2 (\alpha_2 + \beta_2 x_1)$ $\alpha_2 = A - 3B$ $\beta_2 = +4B$ CHE CI CONSENTONO DI RICAVARE y E NUMERO DELLE CURVE SPERIMENTALI NON SIMMETRICHE.

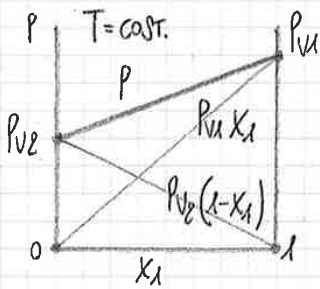
ALTRO MODELLO USATO È IL MODELLO DI LAAR DI CUI PERÒ NON STIAMO A DIMOSTRARE COME SI ARRIVA ALLE FORMULE PERCHÉ LA BASE TEORICA CHE CI STA DENTRO È PIÙ CONSISTENTE; QUESTO MODELLO INOLTRE VALE PER MISCELE IL CUI UNICO EFFETTO DI MISCELA È IL CALORE E NON ABBIAMO VARIABILI DI VOLUME A SEGUITO DELLA MISCELAZIONE. RIPORTIAMO SOTTO LE FORMULE DEI y :

ADDESSO ANALIZZIAMO IL SISTEMA LIQUIDO-VAPORE PRIMA NEL CASO IDEALE (CON RAOUULT) E NEL CASO NON IDEALE; CONSIDERIAMO SISTEMI BINARI IN CUI VIENE IMPOSTA LA TEMPERATURA T E FACCIAMO VARIARE LA COMPOSIZIONE DEL LIQUIDO, ANCHE FACCIAMO VARIARE PER ESEMPPIO x_1 TRA ZERO E UNO E VEDIAMO COME RISPONDE IL SISTEMA.

SE IL SISTEMA È IDEALE ALLORA SAPPIAMO CHE DATA LA T , ALLORA $P_{V1}(T)$ E $P_{V2}(T)$ SONO NOTI; ADDESSO CONE ASSUMITO GIÀ FATTO MOSTRIAMO A SISTEMA LE NOSTRE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO:

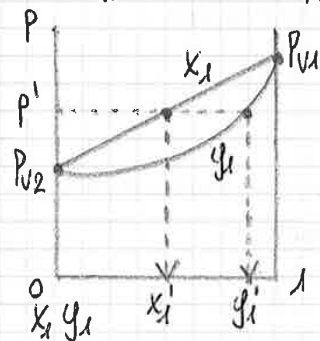
$$P_{y1} = P_{V1} x_1 \quad x_1 + x_2 = 1 \quad \Rightarrow \quad P(y_1 + y_2) = P_{V1} x_1 + P_{V2} x_2 \quad \Rightarrow \quad P = P_{V1} x_1 + P_{V2} (1 - x_1)$$

$P_{y2} = P_{V2} x_2 \quad y_1 + y_2 = 1$ LA PRESSIONE TOTALE DI VAPORE QUINDI SOPRA LA MISCELA BINARIA SI OTTIENE SOMMANDO LA TENSIONE DI VAPORE DEL COMPONENTE 1 CON LA TENSIONE DI VAPORE DEL COMPONENTE 2. I DATI SPERIMENTALI CHE RAOUULT OTTENEVA CALCOLANDO LA PRESSIONE PARZIALE DI OGNI COMPONENTE E IL DIAGRAMMA È OTTENUTO CHE OGNI PUNTO DELLE DUE DIAGONALI POTREVA ESSERE CALCOLATO COME $P_{V1} x_1$ E $P_{V2} (1 - x_1)$. LA PRESSIONE TOTALE SEGUE UN ANDAMENTO LINEARE, QUINDI PER $x_1 \rightarrow 1$ LA PRESSIONE TOTALE SI AVVICINA A P_{V1} QUANTO È PIÙ VICINO A UNO E COMPRESO TRA ZERO E UNO ALLORA LA LEGGE DI RAOUULT CI DICE CHE $P_{V1} x_1 < P_{V1}$ E POICHÉ $P_{V1} x_1$ HA CONTRIBUTO ALLA PRESSIONE TOTALE, ANCHE QUESTA DIMINUISCE.

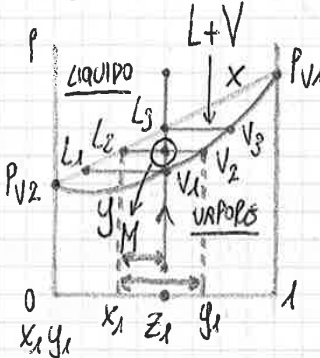


MA SE NOI VOGLIAMO ESPRIMERE LA PRESSIONE TOTALE IN TERMINI DELLA FRAZIONE MASSICA y_1 ALLORA DALLA PRIMA EQUAZIONE:

$$x_1 = \frac{P_{y1}}{P_{V1}} \Rightarrow P = P_{V1} \frac{y_1 P}{P_{V1}} + P_{V2} \left(1 - \frac{P_{V1} y_1}{P_{V1}}\right) \Rightarrow P = \frac{P_{V1} \cdot P_{V2}}{P_{V1} - y_1 (P_{V1} - P_{V2})}$$

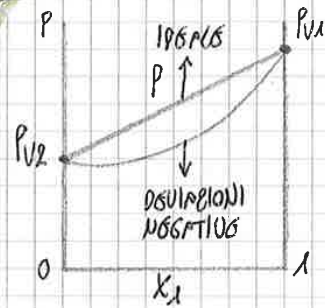


IN FUNZIONE DI y_1 LA PRESSIONE TOTALE SI ESPRIME IN TERMINI DI UNA LEGGE NON LINEARE COMPLESSA SEMPRE TRA I PUNTI ESTREMI P_{V1} (PER $y_1 \rightarrow 1$) E P_{V2} (PER $y_1 \rightarrow 0$); QUINDI ABBIAMO DUE CURVE, UNA IN FUNZIONE DEL LIQUIDO E UNA IN FUNZIONE DEL VAPORE CHE INSIEME CREANO UNA SORTA DI DIAGRAMMA DI STATO A $T = \text{costante}$ TALE PER CUI SE NOI OPERIAMO PER ESEMPPIO ALLA PRESSIONE P' , ALLORA TRACCIANDO UNA ORIZZONTALE POSSIAMO IL INDIVIDUARE LA FRAZIONE DI LIQUIDO x_1' SULLA CURVA LIQUIDA E LA FRAZIONE DI VAPORE y_1' SULLA CURVA VAPOROSA. L'ALTRA COMPONENTE SI OTTERRÀ COME COMPLEMENTO A 2.

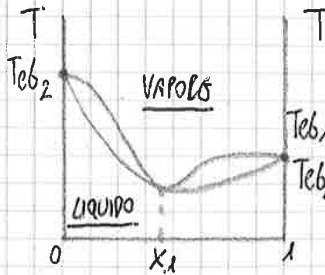


NOI POSSIAMO DESCRIVERE UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA RISSANDO UNA CONCENTRAZIONE z_1 CHE RIMANGA INVARIATA PER TUTTA LA TRASFORMAZIONE E UNA COSTANTE TEMPERATURA. AL DI SOTTO DELLA CURVA DI VAPORE ABBIAMO SOLO VAPORE, AL DI SOPRA DELLA CURVA LIQUIDA NO SOLO LIQUIDO, NELLA ZONA INTERMEDIA INVECE HO COMPRESSENZA DI LIQUIDO E VAPORE, SUPPONIAMO DI AVERE UN SEBASTOIO MUNITO DI PISTONE E OPERIAMO A $T = \text{costante}$ E COMPOSIZIONE z_1 ; ALL'INIZIO ABBIAMO SOLO VAPORE INIZIANDO E OPERANDO INERIALMENTE A PRESSIONI MOLTO BASSE, IL SISTEMA È MOLTO STIPATO. INIZIANDO AD AUMENTARE LA PRESSIONE E QUELLO

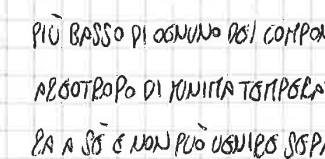
CHE FACCIAMO È MUOVERCI LUNGO LA VERTICALE; LA FRAZIONE MOLARE NON CAMBIA, MA QUANDO AD UN CERTO PUNTO ENTRIAMO NELLA ZONA BIFASICA ALLORA LA PRIMA COPPIA DI PUNTI CHE INCONTRIAMO, QUELLO L_1 E V_1 CI DICONO CHE STANNO INERIALMENTE A PARENESI DELLE GOCCE DI LIQUIDO, MA PIÙ ADDENTRO NELLA ZONA BIFASICA PIÙ LA FRAZIONE LIQUIDA SI FA PIÙ IMPORTANTE FINO AD ARRIVARE AD UNA SITUAZIONE ESTREMA, QUELLO I PUNTI L_3 E V_3 IN CUI PRACTICAMENTE ABBIAMO TUTTO LIQUIDO CON ANCHE QUALCUNA BOLLA DI VAPORE. ANCHE ANCHE LA PRESSIONE E CI TROVIAMO COMPLETAMENTE NELLA FASE LIQUIDA. QUELLO CHE ABBIAMO CHIAMATO M NELLA ZONA BIFASICA RAPPRESENTA LE PROPRIETÀ FISICHE DEL SISTEMA, MA LE COMPOSIZIONI DELLE FASI STANNO SULLA CURVA LIQUIDA E DI VAPORE. PER IL SISTEMA DI QUESTO TIPO VALE LA REGOLA DELLA CURVA CHE CONSENTI DI DETERMINARE LE FRAZIONI MOLARI DELLA FASE LIQUIDA E DELLA FASE VAPOROSA (QUANTO LIQUIDO C'È E QUANTO VAPORE C'È)



PERÒ γ_1 & γ_2 POSSONO ANCHE ESSERE MINORI DI UNO E QUANDO QUESTO ACCADE SUCCEDDE L'OPPOSTO DI PRIMA OUNDO LA PRESSIONE DI VAPORE TOTALE È PIÙ BASSA DI QUELLA CALCOLATA CON RAULT; IN QUESTO CASO SI PARLA DI DEVIATIONI NEGATIVE DALL'IDEALITÀ: IN TERMINI PRATICI UNO DIRE CHE LE INTERAZIONI MOLECOLARI TRA I COMPONENTI SONO PIÙ GRANDI RISPETTO A QUELLE TRA LE MOLECOLE DEL COMPONENTE PURO E QUINDI C'È MINORE TENDENZA A PASSARE ALLA FASE VAPORE E QUINDI LA TENSIONE DI VAPORE SARÀ PIÙ BASSA.



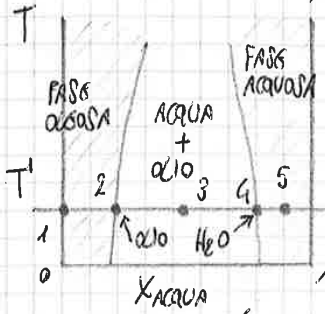
TALUNTA PERÒ PUÒ CAPITARE CHE LE DEVIATIONI DALL'IDEALITÀ SI MANIFESTINO IN UNO DEI COMPONENTI MA NON SU TUTTA LA CURVA DEL LIQUIDO. LA CURVA DEL LIQUIDO E QUELLA DEL VAPORE ARRIVANO A TOCCARSI; IN QUESTE CONDIZIONI SI PARLA DI AZEOTROPO, OUNDO UNA MISCELA IN CUI LA COMPOSIZIONE DEL LIQUIDO E DEL VAPORE ALL'EQUILIBRIO SONO LE STESSA. L'AZEOTROPO PUÒ PRESENTARSI UN PUNTO DI EBOLLIZIONE PIÙ ALTO O PIÙ BASSO DI OGNI UNO DEI COMPONENTI DELLA MISCELA: NEL PRIMO CASO SI PARLA DI AZEOTROPO DI MASSIMA TEMPERATURA, NEL SECONDO CASO DI AZEOTROPO DI MINIMA TEMPERATURA (BISOGNA SEMPRE SPECIFICARE LA GRANDEZZA CHE VARIA). QUINDI L'AZEOTROPO SI COMPORTA COME UNA SOSTANZA A SE E NON PUÒ ESSERE SEPARATO NEI SUOI COMPONENTI PER SISTEMI DI DISTILLAZIONE IN QUANTO LA TEMPERATURA A PASSARE IN FASE VAPORE È UGUALE.



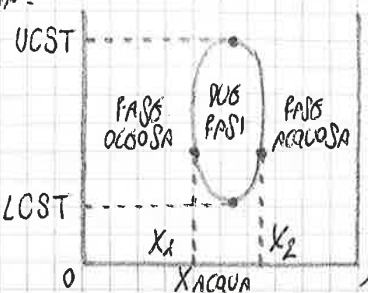
MA COME MAI PER DEVIATIONI POSITIVE SUCCEDDE CHE AUMENTA LA TENSIONE DI VAPORE? RIPRENDO IL MODELLO DI MARSHALL A 1 COSTANTE IN CUI ALCUNO DOTTORINO $G^E = A X_1 X_2$ E CHE I γ_i SI ESPRIMONO COSÌ: $RT \ln \gamma_1 = A X_2^2$ & $RT \ln \gamma_2 = A X_1^2$ PER AVERE DELLE DEVIATIONI POSITIVE OCCORRE CHE $A > 0$ PER AVERE $\gamma > 1$. SE CONSIDERIAMO UNA MISCELA LIQUIDA A PIÙ COMPONENTI ALLORA SAPPIAMO CHE: $\Delta G_{MIX}(REALE) = \Delta G_{MIX}(IDEALE) + G^E$ (FATTORE CORRETTIVO) IO SO CHE LA MISCELA È O QUALCOSA DI SPONTANEA, IL SISTEMA SCARICA SPONTANEAMENTE DA UN SISTEMA SOLIDATO AD UNO MISCELATO, MA SE ARRIVAMO AL $G^E > 0$ ALLORA SUCCEDDE QUALCOSA DI POSITIVO AL $\Delta G < 0$ ALLORA LA MISCELA DIVENTA MENO STABILE E LA CURVA SALISCE DI PIÙ, QUESTO UNO DIRE CHE PRETTO DELLA MISCELA DIVISI SUPPLEMENTO E QUINDI LA TENSIONE DI VAPORE AUMENTA.

EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO

ME POSSIAMO RICONOSCERE DI PIÙ CATEGORIE: 1) MISCELE TRA IDROCARBURI MISCIBILI IN OGNI PROPORZIONE, ANCHE IN OGNI PROPORZIONE SONO SEMPRE MISCIBILI E FORMANO SEMPRE UNA SOLUZIONE OMOGENEA; 2) MISCELE DI ALCOLE E ACQUA CON LA MISCIBILITÀ CHE DIPENDE DALLA CONCENTRAZIONE, INFATTI NON IN TUTTE LE PROPORZIONI SONO MISCIBILI. NOI ESAMINEREMO QUELLE PARTEMENTE MISCIBILI:

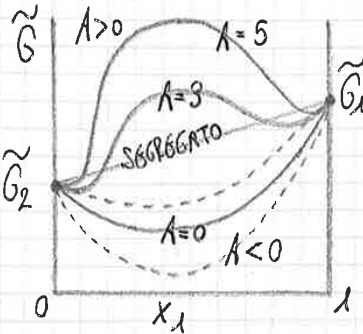


IMMAGINIAMO DI AVERE UNA MISCELA DI ACQUA E UN COMPOSTO ORGANICO OLEOSO O DI PIAGLIATRARE IL COMPORTAMENTO DEL SISTEMA AL VARIARE DELLA PRESSIONE DI ACQUA. SE SIAMO A TEMPERATURA T' ALLORA SE $X_{H_2O} = 0$, ALLORA ABBITTO SOLO LA FASE OMOGENEA; SE AUMENTO LA PRESSIONE DI ACQUA DAL GRAFICO SI VEDE CHE IL SISTEMA ESISTE SEMPRE MONOFASICO (FASE OMOGENEA) FINO A QUANDO ARRIVO AL PUNTO (2) IN CUI ENTRO NESSUNA CACCIA DI MISCIBILITÀ, OUNDO IL SISTEMA NON È PIÙ MONOFASICO, MA HO DUE FASI IN EQUILIBRIO, ACQUA E ALCOLE SEPARATE; AUMENTANDO SEMPRE PIÙ ACQUA AD UN CERTO PUNTO ESCO DALLA ZONA BIPHASICA E TORNO AD AVERE UNA SOLUZIONE



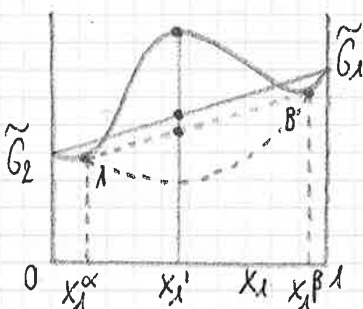
TALUNTA LE REGIONI BIPHASICHE POSSO CHIUDERSI E PORTARE UNA PRESSIONE CRITICA DI SOLUZIONE. NEL CASO A PIANCO SI PUÒ USARE CHE PER COMPOSIZIONI COMPRESSE TRA X_1 & X_2 IL SISTEMA È IMMISCIBILE; E POI DUE UNO DEI CRITICI DI TEMPERATURA DEFINITI UCST (TEMPERATURA CRITICA SUPERIORE DI SOLUZIONE) E LCST (TEMPERATURA CRITICA

OVVERO SI AGGIUNGE IL FATTORE COLLETTIVO DEL MODELLO DI REGGUES. QUINDI SE IL SISTEMA RESTA SEGREGATO ALLORA NON C'È MISCELABILITÀ E L'ENERGIA OPPORTUNA È QUELLA DEL SISTEMA SEGREGATO; SE C'È MISCELABILITÀ IL SISTEMA È IDEALE ALLORA DOBBIAMO AGGIUNGERE ALLA COMPONENTE SEGREGATA IL ΔG_{MIX} ; E SE IL SISTEMA NON È IDEALE, ALLORA SI AGGIUNGE ANCHE IL G^E CHE PUÒ DA COLLESSIONE PER LA NON IDEALITÀ. TENENDO COME RIFERIMENTO IL MODELLO DI REGGUES RAPPRESENTIAMO QUESTO DIAGRAMMA:



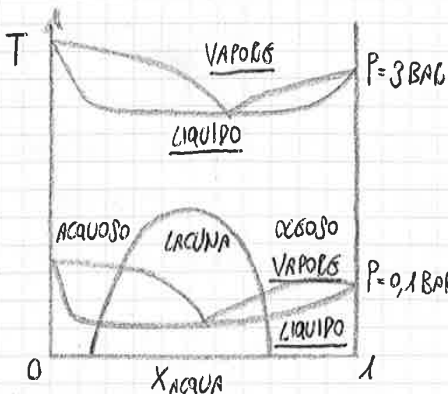
NEI CASI IDEALI SI HA $A=0$, ANCHE L'ENERGIA LIBERA LIBERA È FUNZIONE DEL SISTEMA SEGREGATO RAPPRESENTATO DALLA COMBINAZIONE PIÙ ESTREMA. QUINDI IL SISTEMA MISCELATO È PIÙ STABILE, LA MISCELABILITÀ È SPONTANEA ($\Delta G < 0$). SE A FOSSE NEGATIVO, ALLORA UNA DILEMMA CHE STO AGGIUNGENDO QUALCOSA DI NEGATIVO, LE CURVE SONO ANCORA PIÙ PROFONDE E LA MISCELA È ANCORA PIÙ STABILE. PERÒ SE A INVECE AD AUMENTARE, ALLORA IL SISTEMA INVECE DIVENTA PIÙ MENO STABILE DI QUELLO IDEALE, LA TENSIONE DI VAPORE SILENTE LE MOLECOLE TENDONO A SCAPPARE DALLA FASE LIQUIDA, QUANDO PERÒ A

PIÙ ENTRA ABBASTANZA GRANDE, ALLORA LA CURVA CAMBIA PROPRIO PORTA E CAMBIA CONCAVITÀ. SE ABBIAMO DUE MISCELE A E B DI COMPOSIZIONE

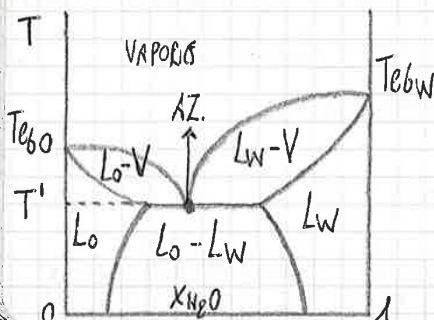


x_1^A E x_1^B ALLORA L'ENERGIA LIBERA MOLECOLE È DATO DA UN PUNTO SULLA LINEA TRATTEGGIATA CHE CONIUNGE A CON B SE LE MISCELE RESTANO SEGREGATE. SE INVECE LE DUE MISCELE SI MISCELANO COMPLETEMENTE, ALLORA L'ENERGIA LIBERA MOLECOLE È DATA DA UN PUNTO SULLA CURVA TRATTEGGIATA CHE CONIUNGE A CON B. QUINDI L'ENERGIA LIBERA DELLE MISCELE SEPARATE È INFERIORE DI QUELLA DELLA MISCELA; IN SINTESI MISCELE IDEALI SI MISCELANO SEMPRE E COMPLETEMENTE, ANCHE UNA MISCELA IDEALE NON SI MISCELA. MA SE LA MISCELA NON È IDEALE POSSIAMO AVERE UN COMPORTAMENTO DIVERSO: SE COMBINIAMO SEMPRE DUE MISCELE

A E B DI COMPOSIZIONE x_1^A E x_1^B , L'ENERGIA LIBERA DEL SISTEMA SEGREGATO SI LEGGE SEMPRE SULLA LINEA TRATTEGGIATA CHE CONIUNGE A CON B, MA SE LE DUE MISCELE USANO MISCELATO, ALLORA L'ENERGIA LIBERA SI LEGGE SULLA CURVA CONTINUA CON CONCAVITÀ VERSO L'ALTO CHE CONIUNGE A CON B. TUTTAVIA A DIFFERENZA DELLE MISCELE IDEALI, IN QUESTO CASO LA SOMMA DELLE ENERGIE LIBERE DELLE MISCELE SEPARATE È INFERIORE A QUELLA DELLA MISCELA CHE ESISTE DAL LOCO MISCELAMENTO. E QUINDI AVVIENE LA SEPARAZIONE IN DUE FASI LIQUIDE DISTINTE; PER COMPOSIZIONI COMPRESSE TRA x_1^A E x_1^B IL SISTEMA È IMMISCIBILE, MA PER COMPOSIZIONI COMPRESSE TRA 0 E x_1^A E x_1^B E 1 ALLORA IL SISTEMA È COMPLETEMENTE MISCELIBILE (LA CURVA STA SOTTO). ED È PROPRIO L'ENERGIA LIBERA DI ECCESSO CHE FA CAMBIARE CONCAVITÀ.



ALLORA NOI SAPPIAMO CHE SE LA PRESSIONE DEL SISTEMA ESTERNO AUMENTA, ALLORA SE ENTRA PER PERICULARI AL PUNTO DI EBOLLIZIONE (TENSIONE DI VAPORE USUOCCO ALLA PRESSIONE ESTERNA), ANCHE LA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE È PIÙ ALTA. LE PROPRIETÀ DELLE FASI COMPRESSE NON DIPENDONO MOLTTO DALLA PRESSIONE, QUELLE DELLE FASI GASSOSE SI MISCELE E QUINDI PUÒ CAPITARE CHE AL CREARE DELLA PRESSIONE ESTERNA L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE INCONTI LA CURVA DI MISCELIBILITÀ DELL'EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO; SI PRESENTA QUESTO CHE SI DEFINISCE UN EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPORE E COME TALO NO DEBBIAMO UNA MODIFICA DEL DIAGRAMMA DI



STATO IN QUANTO L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE INTERFERISCE CON QUELLO LIQUIDO-LIQUIDO. SI POSSONO HANNO REGIONI IN CUI POSSIAMO AVERE UNA SOLUZIONE ACQUOSA, UNA SOLUZIONE OLEOSA OMOGENEA, OPPURE UN SISTEMA BIFASICO LIQUIDO-LIQUIDO O LIQUIDO-VAPORE (L_0-V È UNA REGIONE IN CUI CONSISTONO UNA SOLUZIONE OLEOSA OMOGENEA E DEI VAPORE DI ACQUA E OLIO). INOLTRE PER SOLUZIONI POSITIVE AUMENTO PIÙ POSSI AVE OTTO COPPI DI MINIMA TEMPERATURA (EUTETICO) CON MISCELE IL CUI PUNTO DI FUSIONE È PIÙ BASSO DELLE SOSTANZE CHE LO COMpongono.