

APPARECCHIATURE CHIUSE:

CONSERVAZIONE DELLA MASSA:

massa totale $\rightarrow$ rimane costante nel tempo

$$M(\theta) = \text{costante}$$

$$\frac{dM(\theta)}{d\theta} = 0$$

massa dei singoli componenti:

① in assenza di reazioni chimiche miscelatori chiusi

$$M_i(\theta) = \text{costante} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\frac{dM_i(\theta)}{d\theta} = 0 \quad i = 1, \dots, n$$

$$N_i(\theta) = \text{costante}$$

$$\frac{dN_i(\theta)}{d\theta} = 0$$

② in presenza di reazioni chimiche reattori chimici chiusi

(è d'obbligo la rappresentazione molare)

$$N_i = N_{i,0} + \nu_{i,r} X_r \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \begin{matrix} \rightarrow \text{coeff. stechiometriche} \rightarrow \\ > 0 \text{ prodotti} \\ < 0 \text{ reagenti} \end{matrix} \quad (\text{una reazione})$$

$$N_i = N_{i,0} + \sum_{r=1}^m \nu_{i,r} X_r \quad (i=1, \dots, n) \quad \begin{matrix} \rightarrow \\ X_r \rightarrow \text{grado d'avanzamento della reazione} \end{matrix}$$

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \nu_{i,r} \frac{dX_r}{d\theta} \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{una reazione})$$

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \sum_{r=1}^m \nu_{i,r} \left(\frac{dX_r}{d\theta} \right) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$\frac{dX_r}{d\theta} \rightarrow$ velocità di reazione

conoscendo l'andamento nel tempo di $\frac{dX_r}{d\theta}$, si può integrare nel tempo e ottenere le eq. di bilancio in $\frac{dX_r}{d\theta}$ forme finite.

CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

$$\frac{dE_{TOT}}{d\theta} = \dot{e}_{in,TOT} - \dot{e}_{out,TOT}$$

$$E(\theta_2) - E(\theta_1) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{in,TOT} d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{out,TOT} d\theta$$

forme di energia associabili ai sistemi chiusi TD

- energia interna $U(T, P, \tilde{N})$
 - energia cinetica
 - energia potenziale gravitazionale
 - energia potenziale di campo elettrico
 - energia potenziale di campo magnetico
 - energia potenziale di superficie
- in genere trascurabili
↓
 $E_{TOT} \approx U$

sotto l'ipotesi $E_{TOT} \approx U$:

$$\frac{dU}{d\theta} = \dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el}$$

dove $\dot{Q} \equiv \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}$

verso: > 0 entranti
 < 0 uscenti

$$\dot{W}_{mecc} \equiv \dot{W}_{mecc,in} - \dot{W}_{mecc,out}$$

$$\dot{W}_{el} \equiv \dot{W}_{el,in} - \dot{W}_{el,out}$$

$$U(\theta_2) - U(\theta_1) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{Q} d\theta + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{W}_{mecc} d\theta + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{W}_{el} d\theta$$

sotto l'ipotesi che il processo sia una trasformazione d'equilibrio

$$U(T, P, \tilde{N})_2 - U(T, P, \tilde{N})_1 = \int_{\gamma_{12}} dQ + \int_{\gamma_{12}} dW_{mecc} + \int_{\gamma_{12}} dW_{el}$$

↓
rappresentazione del processo considerato

Casi particolari:

① Se $dW_{el} = 0$ e $dV = 0$

da $U_2 - U_1 = Q + W_{mecc} + W_{el} = Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV + W_{el}$

$\Downarrow$

$U_2 - U_1 = Q_V \Rightarrow \underline{Q_V = \Delta U}$

② Se $W_{el} = 0$ $P = \text{costante}$

$\Rightarrow U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$

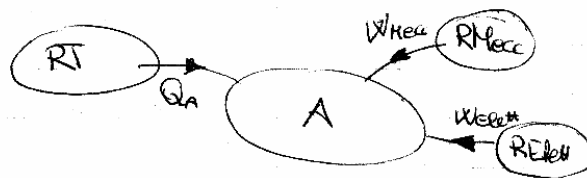
$\Downarrow$

$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$

$\Downarrow$

$\underline{Q_P = \Delta H}$

③ Limiti agli scambi di calore in trasformazioni ISOTERME di sistemi chiusi che possono anche scambiare lavoro elettrico con l'ambiente.



$T_{RT} = T_A$
A è in equilibrio con RT

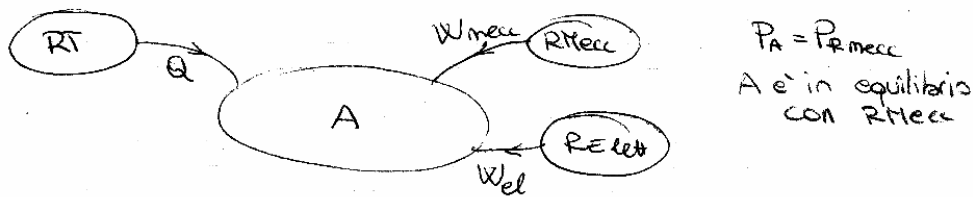
$$\sigma = \Delta S_A + \Delta S_{RT} + \Delta S_{REcc} + \Delta S_{REl} = \Delta S_A + \frac{Q_A}{T_A} \geq 0$$

$\Rightarrow Q_A \leq T_A \Delta S_A$

se $T\Delta S > 0$
 $\Downarrow$
 $Q > 0$ il sistema può ASSORBIRE calore dall'ambiente, ma in quantità NON SUPERIORE a $T_A \Delta S_A$

se $T\Delta S < 0$
 $\Downarrow$
 $Q < 0$ il sistema può CEDERE calore all'ambiente e DEVE cederne una quantità NON INFERIORE a $-T\Delta S$.

④ Limiti agli scambi di lavoro elettrico in trasformazioni
ISOBARE ~~ISO~~ ISOTERME di sistemi chiusi.



$$dU = dQ + dW_{el} + dW_{mecc} \Rightarrow dQ = dU + PdV - dW_{el}$$

$$\text{ma } \frac{dQ}{T} \leq dS \Rightarrow dU + PdV - dW_{el,T,P} \leq TdS$$

$$\text{essendo } T = \text{cost} \text{ e } P = \text{cost.} \Rightarrow dG = dH - TdS = dU + PdV - TdS$$

$$\Rightarrow dW_{el,T,P} \geq dG \Rightarrow W_{el,T,P} \geq \Delta G$$

$$\begin{aligned} \text{se } \Delta G > 0 \\ \Downarrow \\ W_{el,T,P} > 0 \end{aligned}$$

il sistema DEVE ASSORBIRE lavoro elettrico dall'ambiente in quantità NON INFERIORE a ΔG

$$\begin{aligned} \text{se } \Delta G < 0 \\ \Downarrow \\ W_{el,T,P} < 0 \end{aligned}$$

il sistema può CEDERE lavoro elettrico all'ambiente, ma in quantità NON SUPERIORE a $-\Delta G$ e può ASSORBIRE lavoro elettrico dall'ambiente in qualsiasi quantità

APPARECCHIATURE APORTE:

CONSERVAZIONE DELLA MASSA:

massa totale

$$\frac{dM}{d\theta} = \dot{m}_{i,IN} - \dot{m}_{OUT}$$

conoscendo l'andamento nel tempo di $\dot{m}_{i,IN}$ e $\dot{m}_{OUT}$ e integrando nel tempo, si ottiene l'andamento nel tempo di M , cioè $M(\theta)$

massa dei singoli componenti

① in assenza di reazioni chimiche

miscelatore aperto

$$\frac{dM_i}{d\theta} = \dot{m}_{i,IN} - \dot{m}_{i,OUT}$$

$i = 1, 2, \dots, n$

conoscendo $\dot{m}_{i,IN}(\theta)$ e $\dot{m}_{i,OUT}(\theta)$ si ottiene $M_i(\theta)$

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \dot{n}_{i,IN} - \dot{n}_{i,OUT}$$

$i = 1, 2, \dots, n$

② in presenza di reazioni chimiche

reattore chimico aperto

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \dot{n}_{i,IN} - \dot{n}_{i,OUT} + \nu_i \frac{dX}{d\theta}$$

$i = 1, 2, \dots, n$

(una reazione)

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \dot{n}_{i,IN} - \dot{n}_{i,OUT} + \sum_{r=1}^m \nu_{i,r} \frac{dX_r}{d\theta}$$

* regime stazionario: tutte le grandezze locali relative alla materia contenuta nell'apparecchiatura sono COSTANTI NEL TEMPO

$$\text{ovvero: } \frac{dM}{d\theta} = 0 \quad \frac{dU}{d\theta} = 0 \quad \frac{dM_i}{d\theta} = 0 \quad \frac{dN_i}{d\theta} = 0$$

CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

$$\frac{dU}{d\theta} = (\dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el})_{in} - (\dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el})_{out} + \left(\dot{m} \left(u + gz + \frac{1}{2} w^2 + P_v \right) \right)_{in} - \left(\dot{m} \left(u + gz + \frac{1}{2} w^2 + P_v \right) \right)_{out}$$

sotto l'ipotesi che $(\dot{m}gz)_{in} - (\dot{m}gz)_{out}$ e $\left(\frac{1}{2} \dot{m} w^2 \right)_{in} - \left(\frac{1}{2} \dot{m} w^2 \right)_{out}$ siano trascurabili rispetto a $(\dot{m}(u + P_v))_{in} - (\dot{m}(u + P_v))_{out}$

$$\frac{dU}{d\theta} = (\dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el})_{in} - (\dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el})_{out} + (\dot{m}(u + P_v))_{in} - (\dot{m}(u + P_v))_{out}$$

ponendo : $h = u + P_v$

$$\frac{dU}{d\theta} = \dot{Q} + \dot{W}_{mecc} + \dot{W}_{el} + (\dot{m}h)_{in} - (\dot{m}h)_{out}$$

DIPENDENZA DI U DA T . CALORI SPECIFICI

$$U(T, v, \tilde{x}) \cong U(T_0, v, \tilde{x}) + \bar{C}_v(T_1, T_2, v, \tilde{x}) (T - T_0) \quad T, T_0 \in [T_1, T_2]$$

se $[T_1, T_2]$ non è troppo ampio

se v e $\tilde{x}$ vengono mantenuti costanti

con $\bar{C}_v$ calcolato medio
a volume costante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v, \tilde{x}} = C_v(T, v, \tilde{x})$$

$$\bar{C}_v(T_1, T_2, v, \tilde{x}) = \frac{Q_v}{M(T_2 - T_1)}$$

in assenza di lavoro elettrico
assenza di trasformazioni di fase

$$C_v(T, v, \tilde{x}) = \frac{dQ_v}{M dT}$$

in prima approssimazione $\rightarrow \bar{C}_v(T_1, T_2, v, \tilde{x}) = \frac{C_v(T_1, v, \tilde{x}) + C_v(T_2, v, \tilde{x})}{2}$

$$\bar{C}_v(T_1, T_2, v, \tilde{x}) = C_v\left(\frac{T_1 + T_2}{2}, v, \tilde{x}\right)$$

$$\bar{C}_p(T_1, T_2, p, \tilde{x}) \cong \frac{Q_p}{M(T_2 - T_1)}$$

in assenza di lavoro elettrico
in assenza di trasformazioni di fase

$$C_v(T) \cong C_p(T) - R$$

GAS IDEALI

$$C_v(T) \cong C_p(T)$$

LIQUIDI E SOLIDI

N.B. $C_p(T)$, $C_v(T)$ sono funzioni > 0 , limitate e NON decrescenti

ENTALPIA

dimensioni fisiche: energia

$$H(T, P, \tilde{N}) = U(T, P, \tilde{N}) + PV(T, P, \tilde{N})$$

$$h(T, P, \tilde{x}) = u(T, P, \tilde{x}) + Pv(T, P, \tilde{x})$$

Dipendenza da T

$$h(T, P, \tilde{x}) \cong h(T_0, P, \tilde{x}) + \bar{c}_p(T_1, T_2, P, \tilde{x})(T_2 - T_1)$$

se $[T_1, T_2]$ non è troppo ampio

se P e $\tilde{x}$ sono costanti

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P, \tilde{x}} = c_p(T, P, \tilde{x})$$

in prima approssimazione $\rightarrow \bar{c}_p(T_1, T_2, P, \tilde{x}) = \frac{c_p(T_1, P, \tilde{x}) + c_p(T_2, P, \tilde{x})}{2}$

$$\bar{c}_p(T_1, T_2, P, \tilde{x}) = c_p\left(\frac{T_1 + T_2}{2}, P, \tilde{x}\right)$$

GAS IDEALI

$$h = u + Pv$$

$$Pv = RT$$

$\Downarrow$

$$h = u + RT \Rightarrow \Delta h = \Delta u + R\Delta T$$

LIQUIDI E SOLIDI

$$|\Delta(Pv)| \ll |\Delta h| \text{ e}$$

$$|\Delta(Pv)| \ll |\Delta u|$$

$\Downarrow$

$$\Delta h \cong \Delta u$$

essendo $\begin{cases} \Delta h \cong \bar{c}_p \Delta T \\ \Delta u \cong \bar{c}_v \Delta T \end{cases} \Rightarrow \bar{c}_p \cong \bar{c}_v$

Casi particolari:

- riscaldamenti e raffreddamenti isobari in sistemi chiusi senza cambiamento di fase:

$$Q_p = \Delta H = M \bar{c}_p \Delta T$$

$$Q_p = \Delta H = M \cdot c_p \cdot \Delta T$$

- cambiamenti di fase $\alpha\beta$ isobari in sistemi chiusi:

$$Q_p = \Delta H = M \Delta h^{\alpha\beta}$$

$$Q_p^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta} = M \cdot \Delta h^{\alpha\beta}$$

DIPENDENZA DELL'ENTALPIA MOLARE DA T E P

$$h(T, P) = h(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \frac{\partial h(T, P_0)}{\partial T} dT + \int_{P_0}^P \frac{\partial h(T, P)}{\partial P} dP$$

$$\frac{\partial h(T, P_0)}{\partial T} = c_p(T, P_0)$$

$$\frac{\partial h(T, P)}{\partial P} = v(T, P) - T \frac{\partial v(T, P)}{\partial T} = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$h(T, P) = h(T_0, P_0) + \underbrace{\bar{c}_p(T, T_0, P_0) (T - T_0)}_{\Delta h \text{ dovuto a } \Delta T} + \underbrace{\int_{P_0}^P \left[v(T, P) - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP}_{\Delta h \text{ dovuto a } \Delta P}$$

GAS IDEALE:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} - T \left(\frac{R}{P} \right) = 0$$

$$\Rightarrow h = h(T)$$

cioè l'entalpia di un gas ideale è funzione della sola temperatura

$$h = u - Pv = u - RT$$

↓

$$u = h - RT = h(T) - RT$$

l'energia interna di un gas ideale è funzione della sola temperatura

GAS NON IDEALE, LIQUIDI, SOLIDI

Δh dovuto a ΔP dipende strettamente dalla correlazione volumetrica scelta nelle tavole $\frac{h(T_r, P_r) - h(T_r, P_{r,0})}{RT_c} = \frac{h - h^*}{RT_c} = z(T_r, P_r)$ abbiamo usato

$$h(T, P) - h(T, P_0) = h(T_r, P_r) - h(T_r, P_{r,0})$$

$$h(T, P) = h(T_0, P_0) + \underbrace{\bar{c}_p(T, T_0, P_0) (T - T_0)}_{\text{riferimento arbitrario mi serve } \bar{c}_p \text{ in } (T_0, T)} + \underbrace{h(T_r, P_r) - h(T_r, P_{r,0})}_{\text{tavole}}$$

$$u(T, P) = h(T, P) - Pv(T, P) = h(T, P) - z(T_r, P_r) RT$$

RIFERIMENTI OBBLIGATI PER LE ENTALPIE

Quando ~~ora~~ avviene una reazione chimica, i riferimenti non sono più arbitrari, ma obbligati

Allo generica temperatura T , e alla pressione $P^\circ = 1 \text{ atm}$, l'entalpia molare si pone uguale alla variazione di entalpia nella reazione di formazione di quella specie a partire dagli elementi che la costituiscono nelle condizioni di reazione (T, P°) e nello stato di aggregazione stabile di tali elementi nelle condizioni (T, P°) → entalpia di formazione standard alla temperatura T

$$h_k(T, P^\circ) = h_k^\circ(T) = \Delta_r H_{f,k}^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \nu_k h_k^\circ(T) = \sum \nu_k \Delta_r H_{f,k}^\circ(T)$$

↳ delle tavole

se T è $\neq$ da T_0 delle tavole:

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^\circ(T) = \frac{d}{dT} \sum \nu_k h_k^\circ(T) = \sum \nu_k \frac{dh_k^\circ(T)}{dT} = \sum \nu_k c_{p,k}^\circ(T) \equiv \Delta_r c_p^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_0) + \overline{\Delta_r c_p} (T - T_0)$$

ENTROPIA dimensioni fisiche: $\frac{\text{energia}}{\text{temperatura}}$

$$S = S(T, P, \tilde{N})$$

$$s = s(T, P, \tilde{x})$$

se il sistema passa dallo stato 1 allo stato 2 attraverso la trasformazione di equilibrio

$$S(T, P, \tilde{N})_2 - S(T, P, \tilde{N})_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \text{equilibrio}$$

vale qualunque sia la trasformazione d'equilibrio, non vale se la trasformazione non è di equilibrio

si valuta in termini di variazioni

Casi:

di entropia

- variazione con la temperatura, a pressione costante, senza cambiare stato di aggregazione, nell'intervallo (T_1, T_2)

essendo $dQ = M c_p dT$

$$S(T_2, P, M) - S(T_1, P, M) = M \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, P) \frac{dT}{T} = M \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\bar{c}_p(T_1, T_2, P) \equiv \frac{\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T, P)}{T} dT}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{calore specifico medio entalpico}$$

approssimato

$$\bar{c}_p(T_1, T_2, P) \approx \bar{c}_p(T_1, T_2, P) \approx \frac{c_p(T_1, P) + c_p(T_2, P)}{2} \approx c_p\left(\frac{T_1 + T_2}{2}, P\right)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_p}{T}$$

$$S(T, P) = S(T_0, P) + \bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0}$$

- variazione di entropia in una trasformazione di fase $\alpha\beta$ isoterma isobara

$$\Delta S^{\alpha\beta} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} = \frac{\Delta h^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} \quad \leftarrow \text{doi manuali}$$

- variazione con la pressione, a temperatura costante, dell'entropia di un gas ideale

$$dU = dQ - PdV \quad \text{essendo isoterma} \quad dU = 0 \quad \left(\text{perché per un gas ideale } u = u(T) \right)$$

$$\Rightarrow dQ = PdV = P d\left(\frac{RT}{P}\right)_T = PRT \left(-\frac{1}{P^2}\right) dP = -\frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow S(T, P_2) - S(T, P_1) = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \left(= -R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P} \quad \leftarrow \text{per un gas ideale}$$

$$S(T, P) = S(T, P_0) - R \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{GAS IDEALE}$$

DIPENDENZA DELL'ENTROPIA MOLARE DA T E P

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \frac{\partial S(T, P_0)}{\partial T} dT + \int_{P_0}^P \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} dP$$

$$\frac{\partial S(T, P)}{\partial T} = \frac{C_p(T, P)}{T}$$

$$\frac{\partial S(T, P)}{\partial P} = -\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}$$

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \underbrace{\bar{C}_p(T_0, T, P_0) \ln \frac{T}{T_0}}_{\Delta h \text{ dovuto a } \Delta T} + \underbrace{\int_{P_0}^P -\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}\right)_P dP}_{\Delta h \text{ dovuto a } \Delta P}$$

GAS IDEALE

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p}$$

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + \bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

GAS NON IDEALE

$$s(T, p) = s(T, p)_{\text{gas ideale}} + \left[\frac{s(T_r, p_r) - s^*(T_r, p_r)}{R} \right] R$$

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + \bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} + \left[\frac{s(T_r, p_r) - s^*(T_r, p_r)}{R} \right] R$$

↓
riferimento
arbitrario
mi serve
 $\bar{c}_p$ in (T_0, T)
lo leggo nelle tavole

RIFERIMENTI OBBLIGATI PER LE ENTROPIE

Quando avviene una reazione chimica i riferimenti sono obbligati.

Alla generica temperatura T , e alla pressione $p^0 = 1 \text{ atm}$ l'entropia molare si pone uguale all'entropia "assoluta", valutata nelle condizioni (T, p^0) . Queste entropie si calcolano basandosi sul fatto che allo zero assoluto di temperatura, le entropie molari di tutte le specie coincidono tra loro e si può dare loro il valore zero.

$$s_k(T, p^0) = s_k^0(T) \quad \text{entropia "assoluta" alla temperatura } T \text{ e alla pressione } p^0$$

es. $s_{\text{CO}_2(g)}^0(298 \text{ K})$

$$s_{\text{CO}_2(g)}^0(298 \text{ K}) = \int_0^{T_f} \frac{c_p^s(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{SL}}{T_f} + \int_{T_f}^{T^b} \frac{c_p^L(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{LV}}{T^b} + \int_{T^b}^{298 \text{ K}} \frac{c_p^g(T)}{T} dT$$

CORRELAZIONI VOLUMETRICHE

correlazione volumetrica: relazione numerica, grafica o analitica, che legga le grandezze v, T, P

$$v = v(T, P) \quad \text{se esplicitabile rispetto a } v$$

$$P = P(v, T) \quad \text{se esplicitabile rispetto a } P$$

$$f(v, T, P) = 0 \quad \text{forma implicita}$$

GAS

① correlazione volumetrica analitica del GAS IDEALE

$$v = \frac{RT}{P}$$

② correlazione volumetrica analitica di Van der Waals (VdW)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

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

a due parametri, di terzo grado in v , non esplicitabile in v .
descrive il comportamento volumetrico della specie sia nelle condizioni di gas, sia di liquido, sia nelle condizioni bifasiche di equilibrio liquido-gas.

③ correlazione volumetrica analitica di Redlich-Kwong (RK)

$$P + \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v(v+b)} (v-b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v(v+b)}$$

- i parametri della VdW sono diversi dai parametri della RK
- e' a due parametri, di terzo grado in v , non esplicitabile in v .

④ correlazione volumetrica analitica del viriale

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots$$

$$B(T) = \frac{RT_c}{P_c} (B^{(0)}(T_r) + \omega B^{(1)}(T_r))$$

→ secondo coeff. viriale

→ fattore d'asimmetria → rappresenta un indice della asimmetria delle molecole del fluido

$$B^{(0)}(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

↓
li leggo nelle tabelle dei parametri critici

$$B^{(1)}(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

⑤ correlazione volumetrica grafica generalizzata $z = z(T_r, P_r)$, a due parametri

$$v(T, P) = z^{(0)}(T_r, P_r) \frac{RT}{P}$$

$$z \equiv \frac{Pv}{RT}$$

⑥ correlazione volumetrica grafica generalizzata a tre parametri

$$v(T, P) = (z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \cdot z^{(1)}(T_r, P_r)) \frac{RT}{P}$$

LIQUIDI E SOLIDI

in prima approssimazione: $v(T, P) = \text{costante}$

$$v(T, P) = v(T_0, P_0) \exp \left[\int_{T_0}^T \beta_p(T, P_0) dT - \int_{P_0}^P k_T(T_0, P) dP \right]$$

$$\beta_p(T, P) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

coeff. di espansione isobara

$$k_T(T, P) = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

coeff. di compressibilità isoterma

se β_p e k_T possono ritenersi costanti in $((T_0, T); (P_0, P))$

$$v(T, P) = v(T_0, P_0) \exp[\beta_p(T - T_0) + k_T(P - P_0)]$$

se $\beta_p(T - T_0)$ e $k_T(P - P_0)$ sono piccoli, ricordiamo $e^x = 1 + x$ in un intorno di $x=0$

$$v(T, P) = v(T_0, P_0) \frac{1 + \beta_p(T - T_0)}{1 + k_T(T - T_0)}$$

DENSITA'

$$\rho(T, P, \tilde{x}^*) = \frac{M(T, P, \tilde{M})}{V(T, P, \tilde{M})} = \frac{1}{v(T, P, \tilde{x}^*)}$$

dai dati dei nomogrammi

$$\rho(T, P) = \rho(T_c, P_c) \cdot \rho_r(T_r, P_r)$$

SCAMBI DI CALORE

- ① CONDUTTIVO-CONVETTIVO → si riferisce al flusso di calore che si stabilisce tra due sistemi che hanno temperature diverse, in contatto diretto o attraverso un mezzo materiale

$$Q_{B \rightarrow C} = (k A (T_B - T_C)) \quad T_B > T_C$$

coeff. di scambio termico conduttivo-convettivo

- ② Calore strettamente necessario per il riscaldamento (raffreddamento) di un sistema SENZA cambiamento di stato e in assenza di lavoro elettrico

- $Q_v = M c_v (T_2 - T_1)$ serve $c_v(T_1, T_2)$ → a volume costante

- $Q_p = M c_p (T_2 - T_1)$ serve $c_p(T_1, T_2)$ → a pressione costante

- ③ Calore strettamente necessario per un cambiamento di stato isoterma-isobara $\alpha\beta$, di una specie chimica pura in assenza di lavoro elettrico:

$$Q_{T,P}^{\alpha\beta} = M \Delta h^{\alpha\beta}(T)$$

calore latente (o entalpia) della transizione di stato (o fase) considerata

SCAMBI DI LAVORO ELETTRICO

Si scambia lavoro elettrico con una carica elementare dq quando tale carica si porta (o viene portata) da un ~~punto~~ potenziale elettrico E_1 a un ~~punto~~ potenziale elettrico E_2 .

$$dW_{el} = (E_2 - E_1) dq$$

o anche

$$dW_{el} = \dot{W}_{el} d\theta = (E_2 - E_1) I d\theta$$

$$\dot{W}_{el} = (E_2 - E_1) I$$

SCAMBI DI LAVORO MECCANICO

Il più ricorrente è lo scambio di lavoro di variazione di volume

essendo $dW_{mecc} = \tilde{F} \cdot d\tilde{s}$, in casi di espansione o contrazione

$$\Rightarrow \quad dW_{mecc, in} = -P dV$$

$$W_{mecc, in} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Nota: se $V = \text{costante}$ $\rightarrow dV = 0 \Rightarrow \underline{W_{mecc, in} = 0}$

se $P = \text{costante}$ $\Rightarrow \underline{W_{mecc, in} = -P(V_2 - V_1)}$

RISERVE

RISERVE TERMICHE (RT)

- idealmente
sistemi chiusi che possono scambiare energia solo sotto forma di calore, secondo trasformazioni d'equilibrio e a temperatura costante

$$dU_{RT} = dQ_{RT} \Rightarrow \Delta U_{RT} = Q_{RT}$$

$$dS_{RT} = \frac{dQ_{RT}}{T_{RT}} \quad e \quad T_{RT} = \text{costante} \Rightarrow \Delta S_{RT} = \frac{Q_{RT}}{T_{RT}}$$

$$\frac{dU_{RT}}{d\theta} = \dot{Q}_{RT} \quad \frac{dS_{RT}}{d\theta} = \frac{\dot{Q}_{RT}}{T_{RT}}$$

$\Delta S_{RT} > 0$ se $Q_{RT} > 0$ cioè se la riserva RICEVE calore
l'apparecchiatura CEDE calore

$\Delta S_{RT} < 0$ se $Q_{RT} < 0$ cioè se la riserva CEDE calore
l'apparecchiatura RICEVE calore

RISERVE DI ENERGIA MECCANICA (RMecc)

sistemi chiusi che possono scambiare energia solo sotto forma di lavoro meccanico, secondo trasformazioni di equilibrio.

$$\left\{ \begin{array}{l} dU_{RMecc} = dW_{RMecc} \Rightarrow \Delta U_{RMecc} = W_{RMecc} \\ dS_{RMecc} = \frac{dQ_{RMecc}}{T_{RMecc}} \Rightarrow \Delta S_{RMecc} = 0 \\ dQ_{RMecc} = 0 \end{array} \right.$$

$$\frac{dU_{RMecc}}{d\theta} = \dot{W}_{RMecc}$$

$$\frac{dS_{RMecc}}{d\theta} = 0$$

$\Delta S_{RMecc} = 0$ qualunque sia la trasformazione

RISERVE DI ENERGIA ELETTRICA (RE_{lett})

sistemi chiusi che possono scambiare energia solo sotto forma di lavoro elettrico, secondo trasformazioni di equilibrio.

$$dU_{RElett} = dW_{RElett} \Rightarrow \Delta U_{RElett} = W_{RElett}$$

$$\begin{cases} dS_{RElett} = \frac{dQ_{RElett}}{T_{RElett}} \\ dQ_{RElett} = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta S_{RElett} = 0$$

$$\frac{dU_{RElett}}{d\theta} = \dot{W}_{RElett}$$

$$\frac{dS_{RElett}}{d\theta} = 0$$

$\Delta S_{RElett} = 0$ qualunque sia la trasformazione

RISERVE DI MATERIA (RM_{tot})

sistemi aperti, ciascuno dei quali può connettersi con un condotto d'ingresso o di uscita dell'apparecchiatura (necessariamente aperta)

$$\frac{dU_{RMtot}}{d\theta} = \dot{m}_{in, RMtot} u(T, P, \tilde{x})_{RMtot} = \dot{m}_{out, apparecchiatura} u(T, P, \tilde{x})_{apparecchiatura}$$

$$\frac{dS_{RMtot}}{d\theta} = \dot{m}_{in, RMtot} s(T, P, \tilde{x})_{RMtot} = \dot{m}_{out, apparecchiatura} s(T, P, \tilde{x})_{apparecchiatura}$$

$$\frac{dU_{RMtot}}{d\theta} = -\dot{m}_{out, RMtot} u(T, P, \tilde{x})_{RMtot} = -\dot{m}_{in, apparecchiatura} u(T, P, \tilde{x})_{apparecchiatura}$$

$$\frac{dS_{RMtot}}{d\theta} = -\dot{m}_{out, RMtot} s(T, P, \tilde{x})_{RMtot} = -\dot{m}_{in, apparecchiatura} s(T, P, \tilde{x})_{apparecchiatura}$$

PRINCIPIO EVOLUTIVO

SISTEMI ISOLATI

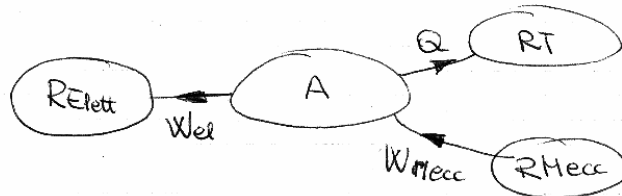
$$dS_{\text{ sistema isolato}} = \sum dS_{\text{ sottosistemi che lo compongono}} \geq 0$$

$$\frac{dS_{\text{ sistema isolato}}}{d\theta} = \sum \left(\frac{dS_{\text{ sottosistemi che lo compongono}}}{d\theta} \right) \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{ sistema isolato}} = \sum \Delta S_{\text{ sottosistemi che lo compongono}} \geq 0 \quad \text{verificata la condizione di monotonicità}$$

$$\text{posto: } \sigma = \Delta S_{\text{ sistema isolato}} \quad d\sigma = dS_{\text{ sistema isolato}}$$

SISTEMI CHIUSI



$$\sigma = \Delta S_A + \Delta S_{RT} + \Delta S_{RMecc} + \Delta S_{RElett} \geq 0$$

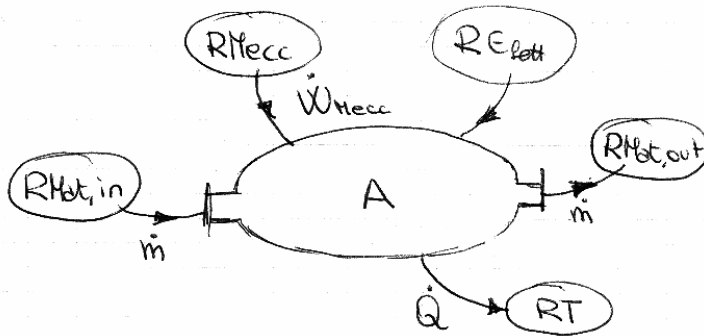
$$\text{ma } \Delta S_{RMecc} = 0$$

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

$$\Delta S_{RT} = \frac{Q}{T_{RT}}$$

$$\Delta S_A + \frac{Q}{T_{RT}} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad Q \geq -\Delta S_A T_{RT}$$

SISTEMI APERTI



$$\dot{\sigma} = \frac{dS_A}{d\theta} + \frac{dS_{SRT}}{d\theta} + \frac{dS_{R_{Mecch}}}{d\theta} + \frac{dS_{R_{Mat,in}}}{d\theta} + \frac{dS_{R_{Mat,out}}}{d\theta} + \frac{dS_{R_{Elett}}}{d\theta} \geq 0$$

$$m \rightarrow \frac{dS_{SRT}}{d\theta} = \frac{\dot{Q}}{T_{RT}}$$

$$\frac{dS_{R_{Mecch}}}{d\theta} = 0$$

$$\frac{dS_{R_{Mat,in}}}{d\theta} = -\dot{m} S_{in}$$

$$\frac{dS_{R_{Mat,out}}}{d\theta} = \dot{m} S_{out}$$

$$\frac{dS_{R_{Elett}}}{d\theta} = 0$$

$$\frac{dS_A}{d\theta} + \frac{\dot{Q}}{T_{RT}} + \dot{m} S_{out} - \dot{m} S_{in} \geq 0$$

se il regime è stazionario:

$$\frac{dS_A}{d\theta} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}}{T_{RT}} + \dot{m} S_{out} - \dot{m} S_{in} \geq 0$$

- Il modo TD più efficiente per condurre un processo è quello per cui $\sigma = 0$ ($\dot{\sigma} = 0$). I processi condotti in questo modo sono un caso limite dei processi reali e sono ideali:
- sono detti processi "reversibili"

Tra due processi possibili tra loro competitivi, ha maggiore efficienza TD quello con σ ($\dot{\sigma}$) minore.

σ ($\dot{\sigma}$):

- SEGNO: dice se il processo è possibile o impossibile
- VALORE: indica l'efficienza TD

- IN UN PROCESSO REVERSIBILE:

1) tutte le trasformazioni devono essere di equilibrio

2) devono tendere a zero:

- le differenze di temperatura
- le differenze di pressione
- le differenze di potenziale elettrico
- le differenze di potenziale chimico
- la combinazione lineare dei potenziali chimici

- A parità di pressioni di entrata e di uscita e di temperature di entrata, è migliore un processo di compressione stazionario ISOTERMO rispetto ad uno ADIABATICO, perché:

$$\dot{W}_{ad} \geq \dot{W}_{ad,min} = \dot{W}_{ad}(\dot{\sigma}=0) = \dot{m}(h_{out} - h_{in})_S$$

$$\dot{W}_{isot} \geq \dot{W}_{isot,min} = \dot{W}_{isot}(\dot{\sigma}=0) = \dot{m}(g_{out} - g_{in})_T$$

essendo $g = h - Ts$, a parità di (T_{in}, P_{in}) e P_{out}

$$(h_{out} - h_{in})_S > (g_{out} - g_{in})_T$$

$$\Rightarrow \dot{W}_{ad} > \dot{W}_{isot}$$

PRINCIPIO EVOLUTIVO "RISTRETTO"

Riguarda i sistemi: CHIUSI

a temperatura costante

$T = \text{cost}$

a pressione costante

$P = \text{cost}$

in assenza di lavoro elettrico

$W_{el} = 0$

Energia libera di Gibbs

$$G(T, P, \tilde{N}) = H(T, P, \tilde{N}) - T S(T, P, \tilde{N})$$

$$g(T_0, P_0) = h(T_0, P_0) - T s(T_0, P_0)$$

$$g(T, P) = g(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = -s(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v(T, P)$$

$$g(T, P) = g(T_0, P_0) - \int_{T_0}^T s(T, P_0) dT + \int_{P_0}^P v(T, P) dP$$

se si dispone di $h(T, P)$ al posto di $s(T, P)$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{h(T, P)}{T^2}$$

$$g(T, P_0) = T \left[\frac{g(T_0, P_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{h(T, P)}{T^2} dT \right]$$

$$s(T, P_0) = s(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T, P_0)}{T} dT = s(T_0, P_0) + \bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0}$$

$$h(T, P_0) = h(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T c_p(T, P_0) dT = h(T_0, P_0) + \bar{c}_p (T - T_0)$$

RIFERIMENTI OBBLIGATI PER LE ENERGIE LIBERE MOLARI

$$g_k(T, P^0) = h_k(T, P^0) - T s_k(T, P^0)$$

$$g_k(T, P^0) \equiv g_k^0(T) = \Delta_r G_{f,k}^0(T)$$

energie libere di
formazione standard

$$\Delta_r G_{f,k}^0(T) = \Delta_r H_{f,k}^0(T) - T \Delta_r S_{f,k}^0(T)$$

$$\Delta_r S_{f,k}^0(T) = \sum \nu_i S_i^0(T)$$

TRASFORMAZIONI DI FASE ISOTERME-ISOBARE IN SISTEMI CHIUSI A UN COMPONENTE.

FASE $\rightarrow$ porzione finita di un sistema TD alla quale competono un certo stato di aggregazione (S, L o V) e variabili intensive uniformi (ad esempio T, P e μ)

- se $dG < 0$

$$\Rightarrow g^{\alpha}(T, P) > g^{\beta}(T, P) \quad \alpha \rightarrow \beta$$

$\rightarrow$ SAC (solvo questioni cinetiche)
la fase α tende a trasformarsi, nelle condizioni (T, P) considerate, nella fase β

- se $dG < 0$

$$\Rightarrow g^{\alpha}(T, P) < g^{\beta}(T, P) \quad \beta \rightarrow \alpha$$

la fase β tende a trasformarsi, nelle condizioni (T, P) considerate, nella fase α

- se $dG = 0$

$$\Rightarrow g^{\alpha}(T, P) = g^{\beta}(T, P) \quad \text{equilibrio}$$

le fasi sono in equilibrio, quindi nessuna delle due tende a trasformarsi nell'altra

In assegnate condizioni (T, P) , tra due fasi α e β , si dice più STABILE quella cui compete energia libera molare MINORE, cioè quella verso la quale il sistema tende ad evolversi spontaneamente.

RELAZIONE DIFFERENZIALE DI ~~CLAUSIUS-CLAPEYRON~~

In tutti i punti delle linee di equilibrio bifasico $\alpha\beta$ di un sistema a un componente, si ha:

$$g^\alpha(T, P) = g^\beta(T, P)$$

da cui:

$$\frac{dP^{\alpha\beta}}{dT} = \frac{\Delta h^{\alpha\beta}}{T \Delta v^{\alpha\beta}}$$

dove:

$\frac{dP^{\alpha\beta}}{dT}$ inclinazione della linea di equilibrio $P^{\alpha\beta} = P^{\alpha\beta}(T)$

$\Delta h^{\alpha\beta} = h^{\alpha\beta} (= h^\beta - h^\alpha)$ variazione di entalpia molare nel passaggio di stato $\alpha\beta$

$\Delta v^{\alpha\beta} = v^\beta - v^\alpha$ variazione del volume molare nel passaggio di stato $\alpha\beta$

utilizzo:

- determinare $P^{\alpha\beta}(T)$, avendo $\Delta h^{\alpha\beta}(T)$ e $\Delta v^{\alpha\beta}(T)$ punto per punto
- determinare $\Delta h^{\alpha\beta}(T)$, avendo $P^{\alpha\beta}(T)$ e $\Delta v^{\alpha\beta}(T)$ punto per punto

a) esempio:

se $\alpha = L$ $\beta = G$ $v^G \gg v^L$ $v^G = \frac{RT}{P}$ $\Delta h^{LG} = \text{costante}$

$$\Rightarrow \ln \frac{P^{\text{sat}}(T_2)}{P^{\text{sat}}(T_1)} = \frac{\Delta h^{LG}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln P^{\text{sat}}(T) = A - \frac{B}{T}$$

correlazione di tensione di vapore di Clausius-Clapeyron

$$\ln P^{\text{sat}}(T) = A - \frac{B}{T+C}$$

correlazione di Antoine

$P^{\text{sat}}(T) \rightarrow$ tensione di vapore $\rightarrow P(T)$ relativo a linee di equilibrio
 $LG = SG$

b) esempio:

calcolo del Δh di vaporizzazione o sublimazione

$$V^G \gg V^L \quad V^G = \frac{RT}{P}$$

$$\Delta h^{av} = T \Delta v^{av} \left(\frac{dP_a^{sat}}{dT} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta h^{av} = T v^v \left(\frac{dP_a^{sat}}{dT} \right) = T \left(\frac{zRT}{P_a^{sat}} \right) = z(T, P_a^{sat}) RT^2 \frac{d \ln P_a^{sat}}{dT} \quad \text{GAS NON IDEALE}$$

$$\Delta h^{av} = T v^v \frac{dP_a^{sat}}{dT} = T \frac{RT}{P_a^{sat}} = RT^2 \frac{d \ln P_a^{sat}}{dT} \quad \text{GAS IDEALE}$$

per GAS IDEALE si ottiene:

$$- \Delta h^{av} = R B_\alpha \quad \text{per la Clausius - Clapeyron}$$

$$- \Delta h^{av}(T) = R B_\alpha \frac{T^2}{(T + Q)^2} \quad \text{per Antoine}$$

$$- \Delta h^{av}(T) \approx RT^2 \frac{\ln \frac{P_a^{sat}(T_2)}{P_a^{sat}(T_1)}}{T_2 - T_1} \quad \left(T = \frac{T_1 + T_2}{2} \right) \quad \text{se } P_a^{sat}(T) \text{ è integrata numericamente}$$

TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE PER UN LIQUIDO PURO

$T^b \rightarrow$ temperatura di ebollizione $\rightarrow$ temperatura alla quale la pressione di vapore del liquido eguaglia la pressione dell'ambiente

$$P_a^{sat}(T^b) = p_{ext}$$

$$T^b = \frac{B}{A - \ln p_{ext}}$$

dalla Clausius - Clapeyron

$$T^b = \frac{B}{A - \ln p_{ext}} - C \quad \text{dalla Antoine}$$

FUGACITA'

dimensioni fisiche: pressione

GAS

gas ideale:

(non considerando la variazione di g dovuta alla variazione di T)

$$Pv = RT \rightarrow v = \frac{RT}{P}$$

$$g(T, P) = g(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP$$

$$g(T, P) = g(T, P_0) + \int_{P_0}^P v(T, P) dP$$

$$g(T, P) = g(T, P_0) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow g(T, P) = g(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} g(T, P) = -\infty$$

fugacità $\rightarrow$ trasformato esponenziale della funzione g

$$f(T, P) \equiv \exp\left(\frac{g(T, P)}{RT}\right)$$

DIPENDENZA DA T e P

$$\text{essendo } \left(\frac{\partial g(T, P)}{\partial P} \right)_T = v(T, P) \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial g(T, P)}{\partial T} \right)_P = -\frac{h(T, P)}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f(T, P)}{\partial P} \right)_T = \frac{v(T, P)}{RT} \quad \left(\frac{\partial \ln f(T, P)}{\partial T} \right)_P = \frac{h(T, P) - h^*(T)}{RT^2}$$

GAS

- per P tendenti a zero:

$$f(T, P) = P$$

- per P finite (cioè non tendenti a zero):

$$f(T, P) = \varphi(T, P) \cdot P$$

$$\varphi(T, P) = \exp \left[\int_0^P \frac{z(T, P) - 1}{P} dP \right]$$

nelle tavole: $\varphi^{(0)} = \varphi(T_r, P_r)$

$$\varphi^{(1)} = \varphi(T_r, P_r)$$

$$f(T, P) = \varphi^{(0)}(\varphi^{(1)})^\omega P$$

$$f(T, P) = \varphi^{(0)} P$$

~~LIQUIDI E SOLIDI~~

→ in prima approssimazione $f(T, P) = P^{1.4}(T)$

Nei punti delle linee di equilibri LG o SG si ha:

$$f^L(T, P) = f^G(T, P) \quad \text{lungo le linee LG}$$

$$f^S(T, P) = f^G(T, P) \quad \text{" " SG}$$

- liquido: all'interno del campo di stabilità del liquido:

$$\begin{aligned} f^L(T, P) &\approx f^L(T, P^{\text{sat}}(T)) \exp \left[\frac{\bar{v}^L (P - P^{\text{sat}}(T))}{RT} \right] = \\ &= f^G(T, P^{\text{sat}}(T)) \exp \left[\frac{\bar{v}^L (P - P^{\text{sat}}(T))}{RT} \right] = \int_{P_0}^P \frac{v}{RT} dP \\ &= \varphi^G(T, P^{\text{sat}}(T)) P^{\text{sat}}(T) \exp \left[\frac{\bar{v}^L (P - P^{\text{sat}}(T))}{RT} \right] \end{aligned}$$

SISTEMI A PIU' COMPONENTI

- In generale occorre disporre di un certo numero di dati sperimentali riguardanti il sistema considerato nel dominio (T, P, X) di interesse

MISCELE IDEALI: i singoli componenti devono essere considerati nello stesso stato di aggregazione della miscela

- 1) Il volume della miscela è dato dalla somma dei volumi dei singoli componenti

$$V(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i v_i(T, P)$$

$$\Delta V_{\text{miscelamento ideale}} = 0$$

$$v(T, P, \tilde{x}) = \sum x_i v_i(T, P)$$

- 2) L'energia interna della miscela è data dalla somma delle energie interne dei singoli componenti

$$U(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i u_i(T, P)$$

$$\Delta U_{\text{miscelamento ideale}} = 0$$

$$u(T, P, \tilde{x}) = \sum x_i u_i(T, P)$$

- 3) L'entropia della miscela è data dalla somma delle entropie dei singoli componenti più una quantità positiva detta ENTROPIA DI MISCELAMENTO IDEALE

$$S(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i s_i(T, P) - R \sum N_i \ln x_i$$

$$s(T, P, \tilde{x}) = \sum x_i s_i(T, P) - R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{\text{miscelamento ideale}} = -R \sum N_i \ln x_i > 0$$

da cui segue:

- $H(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i h_i(T, P)$

$$h(T, P, \tilde{x}) = \sum x_i h_i(T, P)$$

- $G(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i g_i(T, P) + RT \sum N_i \ln x_i$

$$g(T, P, \tilde{x}) = \sum x_i g_i(T, P) + RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta G_{\text{miscelamento ideale}} = RT \sum N_i \ln x_i < 0$$

Processo di miscelamento ideale, isoterma, isobaro, senza scambi di lavoro elettrici:

- I) $Q_p = \Delta H = 0$ avviene senza scambio di calore
- II) $\Delta G < 0$ avviene spontaneamente
- III) $\sigma = \dots = -R \sum N_i \ln x_i > 0$ avviene irreversibilmente

Possono considerarsi miscele ideali:

- miscele gassose $\rightarrow$ a temperature ordinarie e superiori, fino a pressioni medie, se i componenti della miscela sono chimicamente simili tra di loro
- miscele liquide e solide $\rightarrow$ se i componenti della miscela sono chimicamente simili tra di loro

MISCELA IDEALE BINARIA

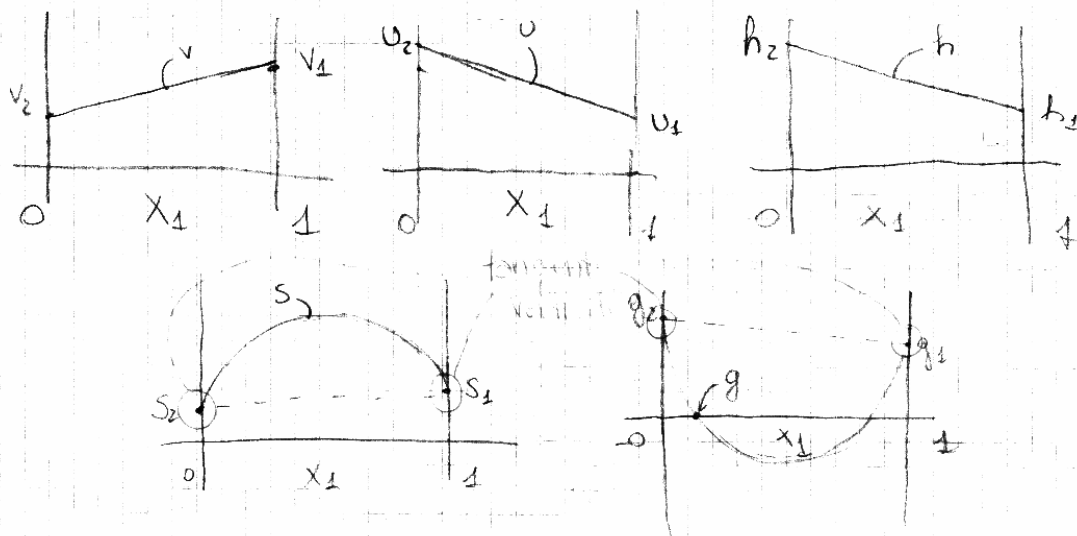
$$v(T, P, x_1) = x_1 v_1(T, P) + x_2 v_2(T, P) = v_2 + x_1(v_1 - v_2)$$

$$u(T, P, x_1) = \dots = u_2 + x_1(u_1 - u_2)$$

$$h(T, P, x_1) = \dots = h_2 + x_1(h_1 - h_2)$$

$$s(T, P, x_1) = \dots = s_2 + x_1(s_1 - s_2) - R[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$

$$g(T, P, x_1) = \dots = g_2 + x_1(g_1 - g_2) + RT[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$



MISCELE LIQUIDE BINARIE ALCOL ETILICO (EtOH) - acqua (H₂O)

$$[V(x_{\text{EtOH}}^*)]_{\text{miscela reale}} < [V(x_{\text{EtOH}}^*)]_{\text{miscela ideale}} = x_{\text{EtOH}}^* V_{\text{EtOH}} + (1 - x_{\text{EtOH}}^*) V_{\text{H}_2\text{O}}$$

I miscelamenti isotermini, isobari, in questo sistema, avvengono sempre con una CONTRAZIONE di volume rispetto alla somma dei volumi dei singoli componenti.

MISCELE GASSOSE BUTANO-AZOTO

I miscelamenti isotermini, isobari tra questi due gas avvengono con AUMENTO o DIMINUZIONE di volume rispetto alla somma dei volumi dei singoli componenti, a seconda dell'ambito (T, P, x) di interesse.

N.B. tale miscela è NON ideale (in quanto $z \neq \sum x_i z_i$) di gas NON ideali.

Si possono avere miscele ideali di gas NON ideali, ma non si possono avere miscele NON ideali di gas ideali.

MISCELE LIQUIDE ACQUA - ACIDO SOLFORICO

si nota che z

$$h_{\text{miscela}} < h_{\text{miscela ideale}} = x_{\text{acido}}^* h_{\text{acido}} + x_{\text{H}_2\text{O}}^* h_{\text{H}_2\text{O}}$$

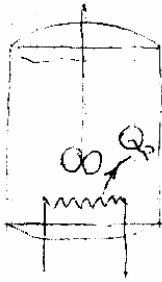
↓
In un miscelamento isotermino isobaro di H₂SO₄ e H₂O che avvenga in un miscelatore chiuso si ha sempre:

$$(Q_p =) \Delta H = H_{\text{miscela}} - H_{\text{componenti}} = H_{\text{miscela}} - \sum H_i h_i < 0$$

- se il miscelamento deve risultare isotermino, bisogna ASPORTARE al sistema una quantità di calore pari a $|\Delta H|$.

- se il miscelamento è NON isotermino, il calore scambiato è sempre $|\Delta H|$, ma può essere ceduto o asportato in base al segno di ΔH .

a) miscelatore chiuso



$$P = \text{cost.} \quad dW_{\text{el}} = 0$$

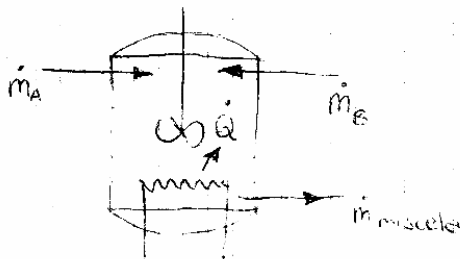
$$M_{\text{miscela}} = M_A + M_B$$

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{miscela}} - H_{\text{componenti}} =$$

$$= (Mh)_{\text{miscela}} - (M_A h_A + M_B h_B)$$

dei grafici

b) miscelatore aperto stazionario



$$\dot{W}_{\text{mecc}} = \dot{W}_{\text{el}} = 0$$

$$\dot{m}_{\text{miscela}} = \dot{m}_A + \dot{m}_B$$

$$\frac{dQ}{d\theta} = 0 = (\dot{m}h)_A + (\dot{m}h)_B - (\dot{m}h)_{\text{miscela}} + \dot{Q}$$

dei grafici

N.B. per entrambi si è supposto: $Q (\dot{Q}) > 0$ se così non fosse basterebbe cambiare segno

GRANDEZZE D'ECCLESSO

generica funzione

$$F^E(T, P, \tilde{N}) = [F(T, P, \tilde{N})]_{\text{miscela reale}} - [F(T, P, \tilde{N})]_{\text{corrispondente e fittizio miscela ideale}}$$
$$f^E(T, P, \tilde{x}) = [f(T, P, \tilde{x})]_{\text{miscela reale}} - [f(T, P, \tilde{x})]_{\text{corrispondente e fittizio miscela ideale}}$$

exemp.c:

se è noto $h^E(T, P, x)$

$$[h(T, P, \tilde{x})]_{\text{Mixture state}} = \sum x_i h_i(T, P) + h^E(T, P, \tilde{x})$$

ENTALPIE DI MISCELA MENTO ISOTERMICO

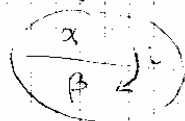
La differenza tra l'entalpia della soluzione acquosa avente la composizione considerato e riferita ad una massa di tale soluzione contenente 1 kg mole di soluto e l'entalpia dei componenti puri, ritenuta nulla.

Se tali quantità sono $> 0 \Rightarrow$ miscelamento ENDO termico

$\Delta T = 0 \Rightarrow$ isoterma

POTENZIALE CHIMICO dimensioni fisiche: $\frac{\text{energia}}{\text{massa molare}}$

Hp. sistema chiuso $T = \text{costante}$ $P = \text{costante}$ $dV_{\text{ext}} = 0$
a) trasferimento di massa dN_i da una fase α a una fase β



$$dG < 0$$

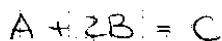
$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} dN_i^\alpha + \frac{\partial G^\beta}{\partial N_i^\beta} dN_i^\beta$$

essendo $dN_i^\alpha < 0$ $dN_i^\beta > 0$, ponendo $-dN_i^\alpha = dN_i^\beta = dN_i > 0$
si ha:

$$\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial N_i^\beta} - \frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} \right) dN_i < 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} > \frac{\partial G^\beta}{\partial N_i^\beta}$$

b) reazione chimica sotto gli stessi vincoli



$$dN_C = dX \quad dN_A = -dX \quad dN_B = -2dX$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial G}{\partial N_B} dN_B + \frac{\partial G}{\partial N_C} dN_C =$$

$$= \left(-\frac{\partial G}{\partial N_A} - 2\frac{\partial G}{\partial N_B} + \frac{\partial G}{\partial N_C} \right) dX$$

$$dG < 0 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial N_C} - \frac{\partial G}{\partial N_A} - 2\frac{\partial G}{\partial N_B} < 0$$

$$\mu_i^\alpha(T, P, \tilde{x}) = \frac{\partial G^\alpha(T, P, \tilde{N})}{\partial N_i^\alpha}$$

$$G(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i^\alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} \right) = \sum N_i^\alpha \mu_i^\alpha(T, P, \tilde{x})$$

RELAZIONE DIFFERENZIALE DI GIBBS - DUHEM

$$G = G(T, P, \tilde{N})$$

$$\Rightarrow dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i =$$

$$= -S(T, P, \tilde{N}) dT + V(T, P, \tilde{N}) dP + \sum \mu_i(T, P, \tilde{N}) dN_i$$

$$G = \sum N_i \mu_i(T, P, \tilde{N})$$

$$\Rightarrow dG = \sum \mu_i dN_i + \sum N_i d\mu_i$$

confrontando si ottiene:

$$\sum N_i d\mu_i = -S dT + V dP$$

relazione di Gibbs - Duhem

$$\text{se } T = \text{cost} \text{ e } P = \text{cost} \Rightarrow \left(\sum N_i d\mu_i \right)_{T,P} = 0$$

per un sistema binario:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = -s dT + v dP$$

$$\left(x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0$$

FUGACITÀ DI COMPONENTE IN MISCELA dimensioni fisiche:

Miscela ideale:

pressione

$$G(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i g_i(T, P) + RT \sum N_i \ln x_i$$

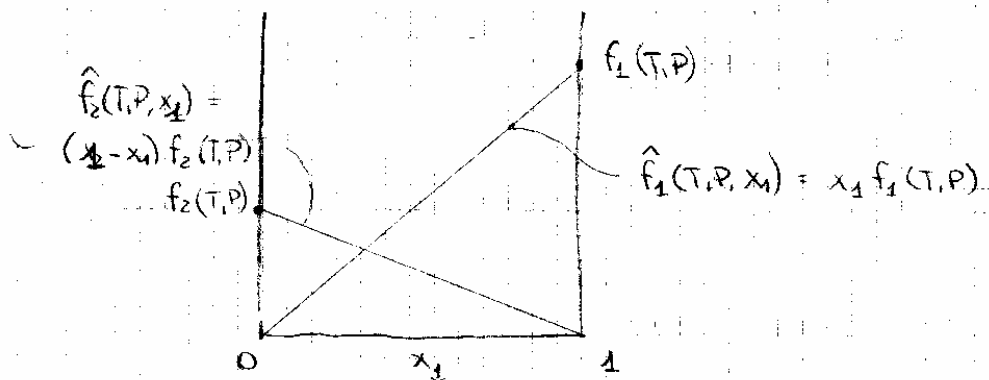
$$\mu_i(T, P, \tilde{x}) = \frac{\partial G(T, P, \tilde{N})}{\partial N_i} = g_i(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0^+} \mu_i(T, P, \tilde{x}) = -\infty$$

fugacità del componente i in miscela $\rightarrow$ trasformata esponenziale
del $\mu_i(T, P, \tilde{x})$

$$\hat{f}_i(T, P, \tilde{x}) \equiv \exp\left(\frac{\mu_i(T, P, \tilde{x})}{RT}\right) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i(T, P, \tilde{x}) = f_i(T, P) \end{array} \right\} \text{definizione}$$

miscela ideale: $\hat{f}_i(T, P, \tilde{x}) = x_i f_i(T, P)$



$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

MISCELE GASSOSE

$$\hat{f}_i^G(T, P, \tilde{x}) = \hat{\varphi}_i(T, P, \tilde{x}) x_i P$$

miscela reali

$$\hat{\varphi}_i(T, P, \tilde{x}) = \exp \int_0^P \left[\frac{1}{RT} \frac{\partial V(T, P, \tilde{N})}{\partial N_i} - \frac{1}{P} \right] dP$$

def. di $\hat{\varphi}_i$ in funzione
del volume V
in miscela

N.B. per calcolare $V(T, P, \tilde{N})$ occ.
data del miscelato (T, P)

MISCELE IDEALI DI GAS REALI

si parte

dalla relazione $v_i(T, P)$ dell'equazione (1.17)

$$v_i(T, P) = z_i(T, P) \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow V(T, P, \tilde{N}) = \sum N_i v_i(T, P) = \sum N_i z_i(T, P) \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} \sum N_i z_i(T, P)$$

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} = v_i(T, P) = \frac{RT}{P} z_i(T, P)$$

$$\Rightarrow \hat{\varphi}_i(T, P, \tilde{x}) = \exp \int_0^P \frac{z_i(T, P) - 1}{P} dP = \varphi_i(T, P)$$

$$\hat{f}_i^G(T, P, \tilde{x}) = \varphi_i(T, P) x_i P$$

miscela ideale di gas reali

MISCELE IDEALI DI GAS IDEALI

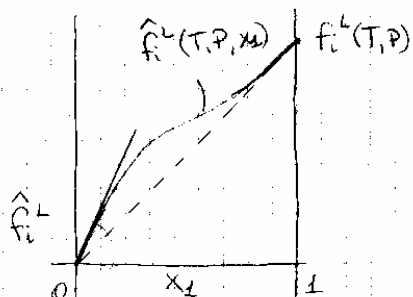
$$z_i(T, P) = 1 \Rightarrow \varphi_i(T, P) = 1$$

$$\hat{f}_i^G(T, P, \tilde{x}) = x_i P = P_i$$

miscela ideale di gas ideali

MISCELE LIQUIDE

SENZA LIMITE DI SOLUBILITA'



$$\hat{f}_i^L = k_{ij} x_i \quad \text{intorno di } x_i = 0$$

$$\hat{f}_i^L = x_i f_i^L \quad \text{intorno di } x_i = 1$$

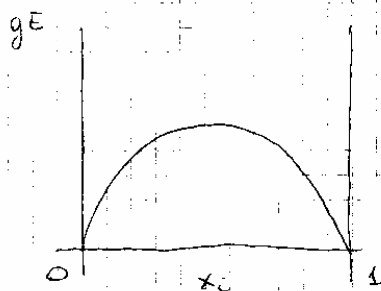
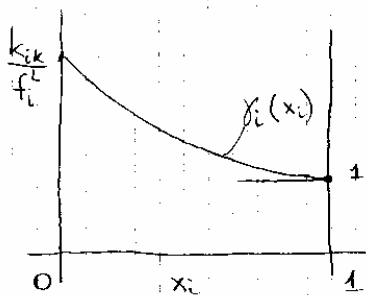
$$\hat{f}_i^L(T, P, \tilde{x}) = \gamma_i(T, P, \tilde{x}) \times f_i^L(T, P)$$

$$\ln \gamma_i(T, P, \tilde{x}) = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^E(T, P, \tilde{N})}{\partial N_i}$$

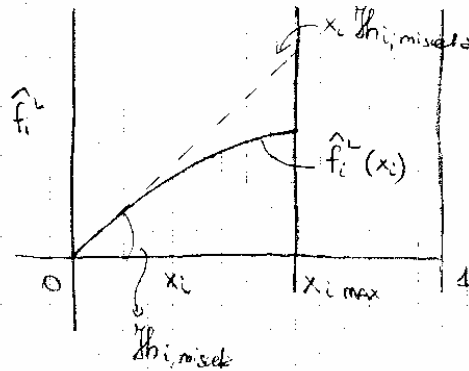
$$\frac{G^E(T, P, \tilde{N})}{RT} = \sum N_i \ln \gamma_i(T, P, \tilde{x})$$

calcolo G^E conoscendo γ_i

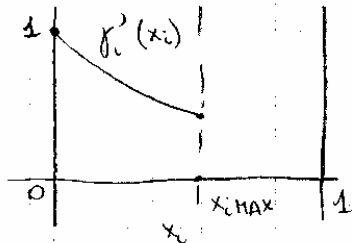
$$\frac{g^E(T, P, \tilde{x})}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i(T, P, \tilde{x})$$



CON LIMITI DI SOLUBILITA'



$$\hat{f}_i^L(T, P, x_i) = f_i^s(T, P, x_i) \gamma_{i,miscelo} x_i$$



$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^s(x_i) = 1$$

RELAZIONE DI GIBBS-DUHEM

• SENZA LIMITI DI SOLUBILITA'

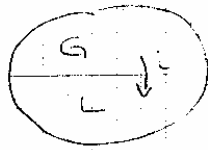
$$\left(x_1 \frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

$$\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

• CON LIMITI DI SOLUBILITA' (ho limiti il componente 2)

$$\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2^s}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

ASSORBIMENTI GAS IN LIQUIDO



$$\mu_i^G > \mu_i^L$$

$$\hat{f}_i^G > \hat{f}_i^L$$

equilibrio: $\mu_i^G = \mu_i^L$

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L$$

$$\hat{f}_i^G(T, P, \tilde{x}^G) = \hat{\phi}_i^G(T, P, \tilde{x}^G) x_i^G P = \hat{f}_i^L(T, P, \tilde{x}^L) = x_i f_i^L(T, P, \tilde{x}^L) \gamma_{i,m}(T, P, \tilde{x}^L)$$

Approssimazioni:

1. miscela ideale di gas reali:

$$\hat{\phi}_i^G(T, P, \tilde{x}^G) \approx \phi_i^G(T, P) \quad \text{sempre accettabile}$$

2. miscela ideale di gas ideali:

$$\hat{\phi}_i^G(T, P, \tilde{x}^G) = \phi_i^G(T, P) \approx 1 \quad \text{solo a } P \text{ basse}$$

3. se $\hat{f}_i^L \propto x_i^L$

$$f_i^L(T, P, \tilde{x}^L) \propto 1 \quad \text{se } x_i^L \text{ d'equilibrio e molto piccolo}$$

OPERAZIONI DI DISTILLAZIONE

pongo in contatto una fase vapore e una fase liquida costituite dagli stessi componenti

equilibrio: $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ $i = 1, 2, \dots, n$

$\tilde{x}^L \neq \tilde{x}^V$

processo di distillazione $\rightarrow$ creare, a partire da un'alimentazione monofasica, una situazione bifasica (LV) di equilibrio nella quale le due fasi hanno composizioni diverse.

Consideriamo P bassa

$\Rightarrow \hat{\phi}_i(T, P, \tilde{x}^V) \simeq 1 \quad \Rightarrow \quad \hat{f}_i^L(T, P) \simeq P_i^{\text{sat}}(T)$

Grafici di equilibrio LV a T costante

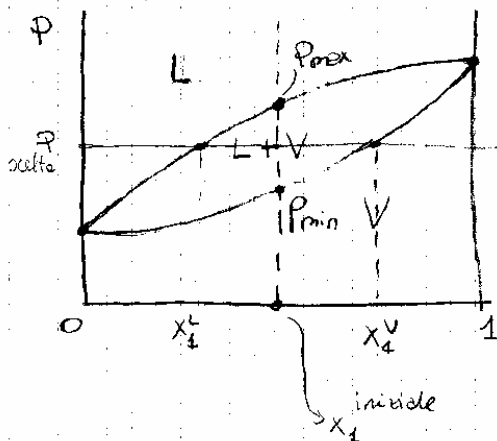
$\hat{f}_1^V = x_1^V P = \hat{f}_1^L = \gamma_1 x_1^L P_i^{\text{sat}}(T)$

$\hat{f}_2^V = x_2^V P = \hat{f}_2^L = \gamma_2 x_2^L P_i^{\text{sat}}(T)$

$P(x_1^L) = \gamma_1 x_1^L P_1^{\text{sat}}(T) + \gamma_2 x_2^L P_2^{\text{sat}}(T) = \gamma_1 x_1^L P_1^{\text{sat}}(T) + (1 - x_1^L) \gamma_2 P_2^{\text{sat}}(T)$

$x_1^V = \frac{\gamma_1 x_1^L P_1^{\text{sat}}}{\gamma_1 x_1^L P_1^{\text{sat}} + \gamma_2 (1 - x_1^L) P_2^{\text{sat}}}$

ricavo x_1^V conoscendo γ_1 e γ_2



Cambio P rimanendo all'interno di $(P_{\min}, P_{\max})$

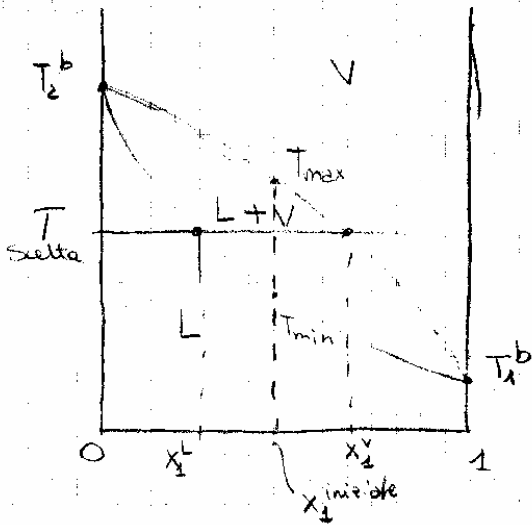
$\Rightarrow$ ottengo x_1^L e x_1^V

Grapha di equilibrio LV a P costante

07/07 Daniela
ore 15:34

$$\Phi = \int_1 (T_1 P_1 x_1^L) x_1^L P_1^{\text{sat}}(T) + \int_2 (T_1 P_1 x_1^L) (1-x_1^L) P_2^{\text{sat}}(T)$$

$$x_1^v = \frac{\delta_1(T, p, x_1) \cdot x_1 \cdot p_1^{\text{sat}}(T)}{p} \quad \text{per } T \in [T_1^b, T_2^b]$$



Cambio T. rimanendo in (T_{min} , T_{max})

$\Rightarrow$ ottengo $x_1^1 \dots x_1^v$

SISTEMI CHIMICAMENTE REAGENTI

Consideriamo solo : reattori chimici chiusi,
sede di una sola reazione chimica.
isotermi
isobari
senza scambio di lavoro elettrico

BILANCIO DI MATERIA

$$N_i = N_{i,0} + \nu_i X$$

$$X_{\max} = \frac{N_{k,0}}{(-\nu_k)}$$

$k \rightarrow$ reagente limite $\rightarrow$ quello che si esaurisce per primo

$$\varepsilon = \frac{X}{X_{\max}}$$

CONVERSIONE

$$0 \leq \varepsilon < 1$$

BILANCIO DI ENERGIA

$$Q_p = H(T, P, \tilde{N}) - H(T, P, \tilde{N}_0) = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$$

$$Q_p > 0 \Leftrightarrow H(T, P, \tilde{N}(X)) > H(T, P, \tilde{N}_0)$$

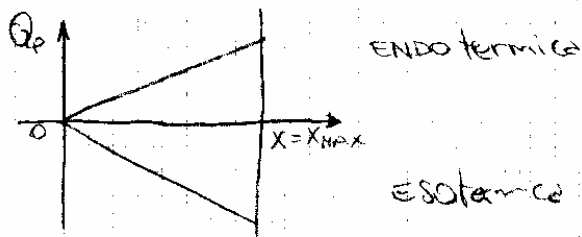
ENDOTERMICA

$$Q_p < 0 \Leftrightarrow H(T, P, \tilde{N}(X)) < H(T, P, \tilde{N}_0)$$

ESOTERMICA

Sotto le ipotesi : ϕ basso
miscelte sono ideali

$$Q_p(T, P, \tilde{N}) \approx \alpha(T) X$$



$$\alpha(T) = \Delta_r H^\circ(T) \quad \text{entalpia di reazione standard}$$

$$Q_p = \Delta_r H^\circ(T) \chi$$

Approssimazioni:

$$1) \alpha(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) \overset{\text{della } T_0 \text{ e } T_k}{=} \sum \nu_k \Delta_r H_{f,k}^\circ(T_0)$$

$$2) \alpha(T) = \sum \nu_k \Delta_r H_{f,k}^\circ(T_0) + (T - T_0) \sum \nu_k \bar{c}_{p,k}$$

$$3) \alpha(T) = \sum \nu_k \Delta_r H_{f,k}^\circ(T_0) + (T - T_0) \sum \nu_k \bar{c}_{p,k} + \sum \nu_k (h_k - h_k^\circ)$$

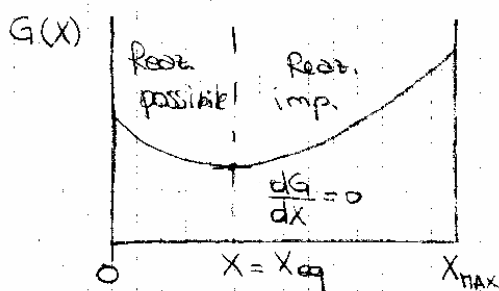
posso fare queste approssimazioni se nell'intervallo (T_0, T) le specie chimiche non cambiano stato di aggregazione.

EVOLUZIONE DEI SISTEMI CHIUSI CHIMICAMENTE REAGENTI E RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO CHIMICO

$$N_i = N_{i,0} + \nu_i X$$

$$G = G(T, P, \tilde{N}(\tilde{N}_0, X))$$

fissate $(T, P, \tilde{N}_0)$ $G = G(X)$ cioè G è funzione della sola X



Soluzione:

a) si scrive la funzione $G = G(T, P, \tilde{N}_0, X)$

b) si trova il punto di minimo

ovvero si risolve $\frac{\partial G}{\partial X} = 0$ in $[0, X_{max}]$

$$G = \sum N_i \mu_i$$

$$\Downarrow \frac{\partial G}{\partial X} = \sum N_i \frac{\partial \mu_i}{\partial X} + \sum \mu_i \frac{\partial N_i}{\partial X} \rightarrow = 0$$

esempio $N_i = N_{i,0} + \nu_i X \Rightarrow \frac{dN_i}{dX} = \nu_i$

$$\frac{\partial G}{\partial X} = \sum \nu_k \mu_k$$

$$\mu_k(T, P, \tilde{x}) = g_k(T, P^0) + RT \ln \frac{\hat{f}_k(T, P, \tilde{x})}{f_k(T, P^0)} =$$

$$= g_k^0(T) + RT \ln \frac{\hat{f}_k(T, P, \tilde{x})}{f_k^0(T)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial X} = \sum \nu_k \mu_k = \sum \nu_k \left[g_k^0(T) + RT \ln \frac{\hat{f}_k(T, P, X)}{f_k^0(T)} \right] =$$

$$= \sum \nu_k g_k^0(T) + RT \sum \nu_k \ln \frac{\hat{f}_k(T, P, X)}{f_k^0(T)}$$

$$\frac{\partial G}{\partial X} = \sum \nu_k g_k^0(T) + RT \sum \ln \left[\frac{\hat{f}_k(T, P, X)}{f_k^0(T)} \right]^{\nu_k}$$

$$\frac{\partial G}{\partial X} = \sum \nu_k g_k^0(T) + RT \ln \prod a_k^{\nu_k}$$

$$a_k(T, P, X) = \frac{p_k(T, P, X)}{p^0(T)}$$

attività alla specie k

$$\frac{\partial G}{\partial X} < 0 \Rightarrow \ln \prod a_k^{\nu_k} < - \frac{\sum \nu_k g_k^0(T)}{RT}$$

$$\prod a_k^{\nu_k} < \exp \left(- \frac{\sum \nu_k g_k^0(T)}{RT} \right)$$

$$K_0(T, P, \tilde{N}_0, X) < K_{eq}(T)$$

VALUTAZIONE DI $K_{eq}(T)$

$$K_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\sum \nu_k q_k^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\sum \nu_k \Delta_r G_k^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Basta valutare $\Delta_r G^\circ(T)$.

Approssimazioni:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &\approx \Delta_r G^\circ(T_0) - \Delta_r S^\circ(T_0) (T - T_0) = \\ &= \Delta_r G^\circ(T_0) - \sum \nu_k S_k^\circ(T) (T - T_0)\end{aligned}$$

$$G \equiv H - TS$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \approx$$

$$\approx \sum \nu_k \Delta_r H_{f,k}^\circ(T_0) - T \sum \nu_k S_k^\circ(T_0)$$

$$\textcircled{c} \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

$$\approx \Delta_r H^\circ(T_0) + \sum \nu_k \bar{C}_{p,k} (T - T_0) - T \Delta_r S^\circ(T_0) - T \ln \frac{T}{T_0} \sum \nu_k \bar{C}_{p,k}$$

$$K_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

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

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_0)} \approx \frac{\Delta_r H^\circ(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

RISOLUZIONE IN X DELL'EQUAZIONE DI EQUILIBRIO

Calcolato $K_{eq}(T)$

si risolve in X $K_0(X) = K_{eq}(T)$ con metodi approssimati o grafici

METODO GRAFICO

- si pone l'equazione di equilibrio nella forma $F(X) = Q(T, P)$,
- si diagramma per punti $Y = \ln F(X)$ in $[0, X_{max}]$ e
- si interseca con la retta (orizzontale) $Y = \ln Q(T, P)$

si legge dal grafico la soluzione X_{eq} .

Nota: la stessa grafica permette la valutazione della K_{eq} per temperature e pressioni diverse, mantenendo costante la composizione iniziale.

EQUAZIONE DI EQUILIBRIO PER SISTEMI REAGENTI GASSOSI

$$a_k = \frac{\hat{f}_k}{\hat{f}_k^0} = \frac{\hat{f}_k}{P^0}$$

$$\hat{f}_k = \hat{\varphi}_k P_k = \hat{\varphi}_k x_k P = \hat{\varphi}_k \frac{N_k}{\sum N_{i, gas}} P$$

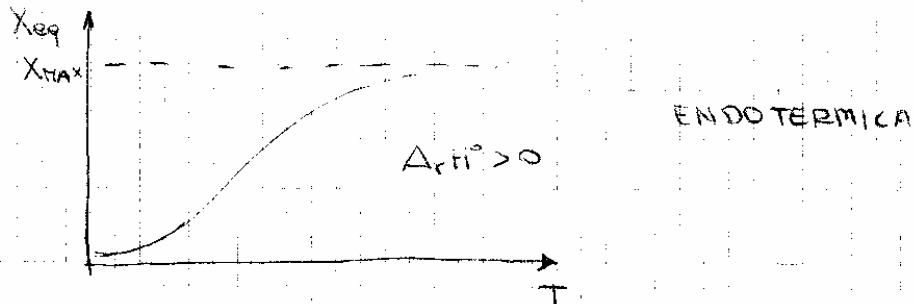
$$\Rightarrow a_k = \hat{\varphi}_k \frac{N_k}{\sum N_{i, gas}} \frac{P}{P^0} = \hat{\varphi}_k \frac{N_k}{\sum N_{i, gas}} \tilde{P}$$

$$K_0 = K_{\hat{\varphi}} K_N \left(\frac{\tilde{P}}{\sum N_{i, gas}} \right)^{\sum \nu_k}$$

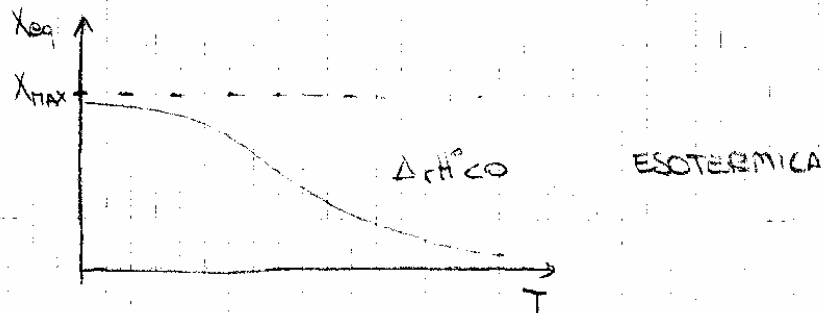
DIPENDENZA DI X_{eq} DA T, P, N_{eq} (PRINCIPIO DI LE CHATELIER)

VARIAZIONE CON T

reazione ENDOTERMICA: X_{eq} cresce al crescere di T

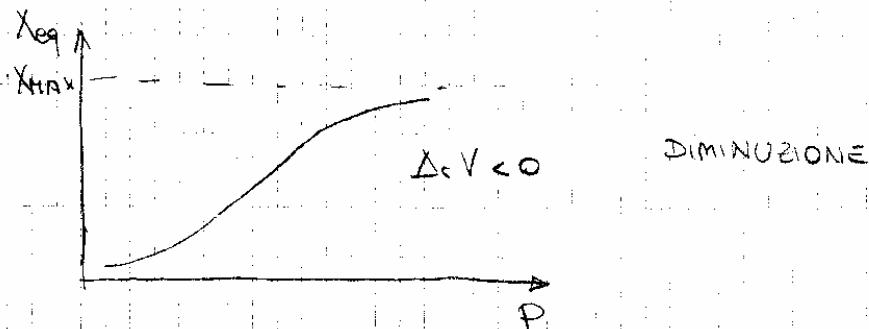


reazione ESOTERMICA: X_{eq} decresce al crescere di T

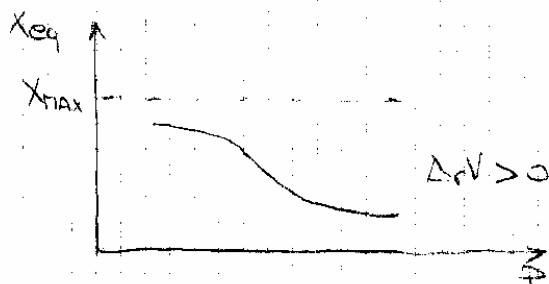


VARIAZIONE CON P

reazione con DIMINUIZIONE di volume: X_{eq} cresce al crescere di P



reazione con AUMENTO di volume: X_{eq} decresce al crescere di P



miscela ideale di
gas ideali

$$\begin{aligned}\Delta_r V &= \sum \nu_k V_k = \\ &= \sum \nu_k \frac{RT}{P} = \\ &= \frac{RT}{P} \sum \nu_k\end{aligned}$$

VARIAZIONE CON $N_{k,0}$

se k è REAGENTE : X_{eq} cresce all'aumentare di $N_{k,0}$ NON
se k è PRODOTTO : X_{eq} decresce all'aumentare di $N_{k,0}$ SEMPLICE

$$\frac{\partial X_{eq}}{\partial N_{k,0}} = -\gamma \left[\nu_k - X_{k,0} \sum \nu_i \right] \quad (\gamma > 0)$$

perché X_{eq} non dipende solo da ν_k , ma anche da $X_{k,0}$ e $\sum \nu_i$

Esempio in cui non vale: sintesi di NH_3 a P basse

L'aggiunta di un inerte ha sulla X_{eq} lo stesso effetto di una DIMINUIZIONE di pressione.

NON CONVIENE:

- diminuire troppo la temperatura $\rightarrow$ perché a temperature basse si deprime la cinetica
- aumentare troppo la temperatura $\rightarrow$ a temperature elevate si ha degradazione termica delle specie, reazioni collaterali, spesa energetica per mantenere la temperatura, portare a qd temp., degradaz. del materiale, reattore potenzialmente pericoloso
- aumentare troppo la pressione $\rightarrow$ reattore pericoloso, spesso per portare alla pressione
- alimentare troppo $\rightarrow$ reattori più grandi, spesa nei separatori