

Funzioni termodinamiche

Chimica Fisica per CTF

Energia interna per un gas ideale

- Abbiamo visto che la variazione di energia interna per un gas ideale vale:

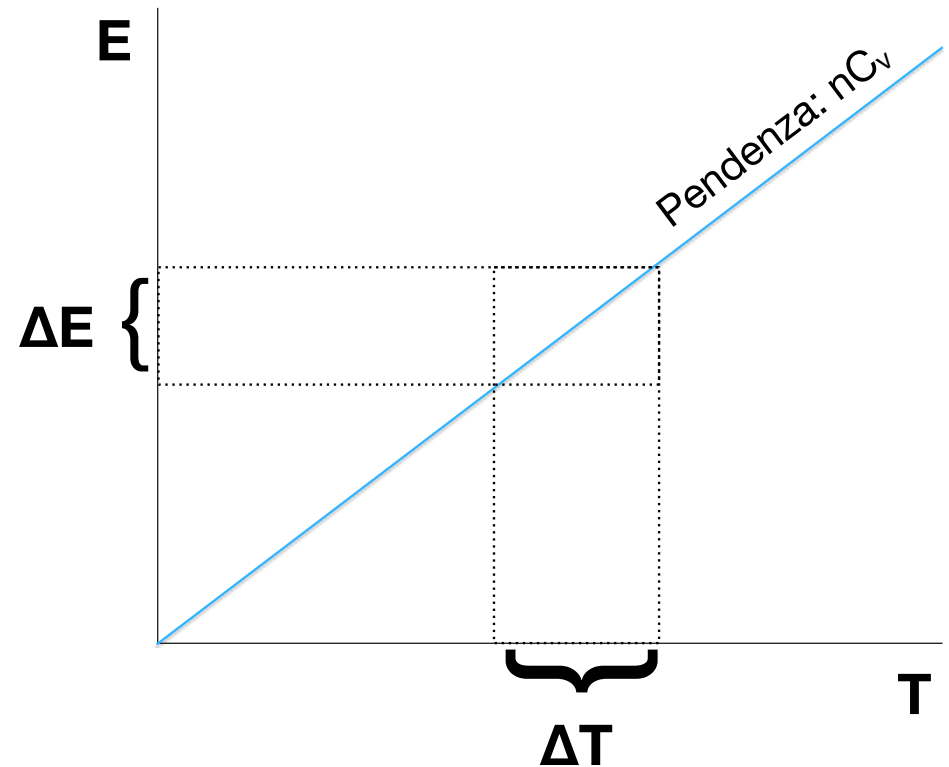
$$\Delta E = nC_v\Delta T$$

- Possiamo ricavare facilmente la pendenza della retta:

$$nC_v = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

- Se immaginiamo variazioni sempre più piccole possiamo arrivare ad una **variazione infinitesima**:

$$nC_v = \frac{dE}{dT}$$

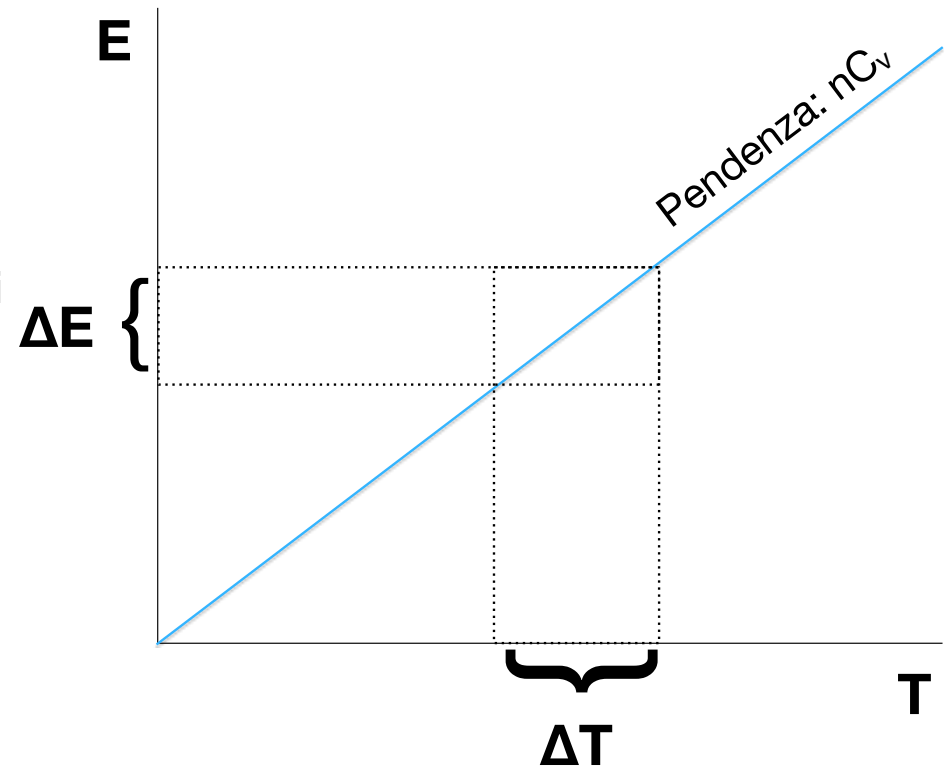


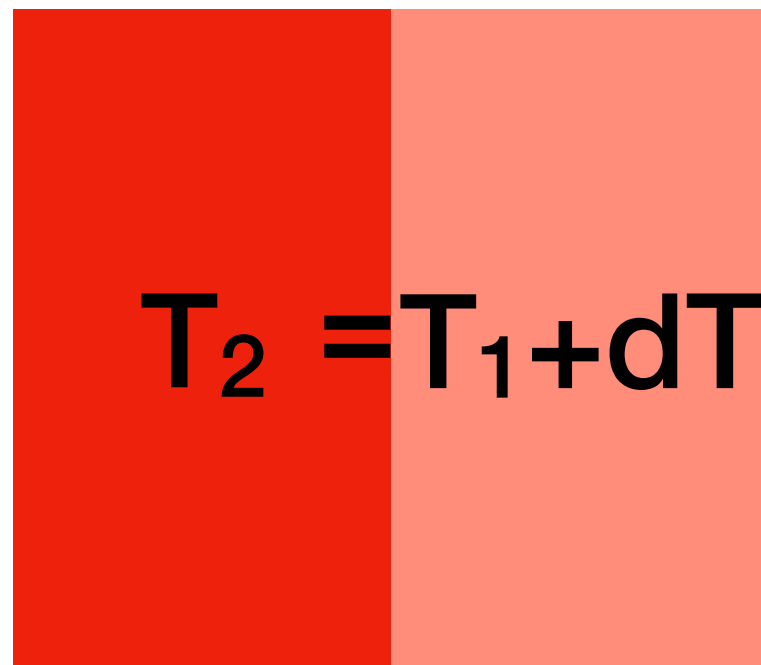
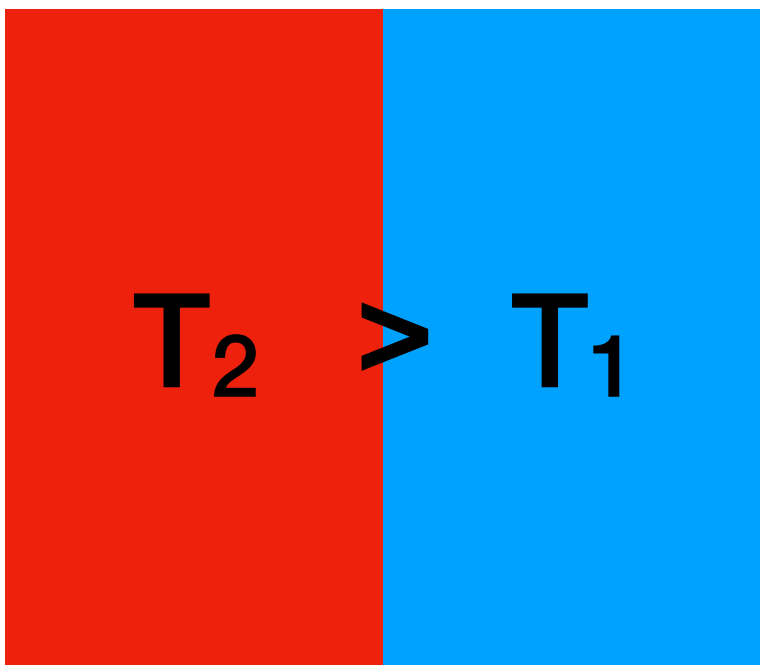
Energia interna per un gas ideale

- Il rapporto fra variazioni infinitesime non è altro che una derivata:

$$nC_v = \frac{dE}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T}$$

- Le variazioni infinitesime ci permettono di metterci in condizioni di **reversibilità**: variazioni infinitesime di temperatura sono reversibili. Variazioni di temperatura finite sono irreversibili.
- In questo corso ci occuperemo solo di processi reversibili.



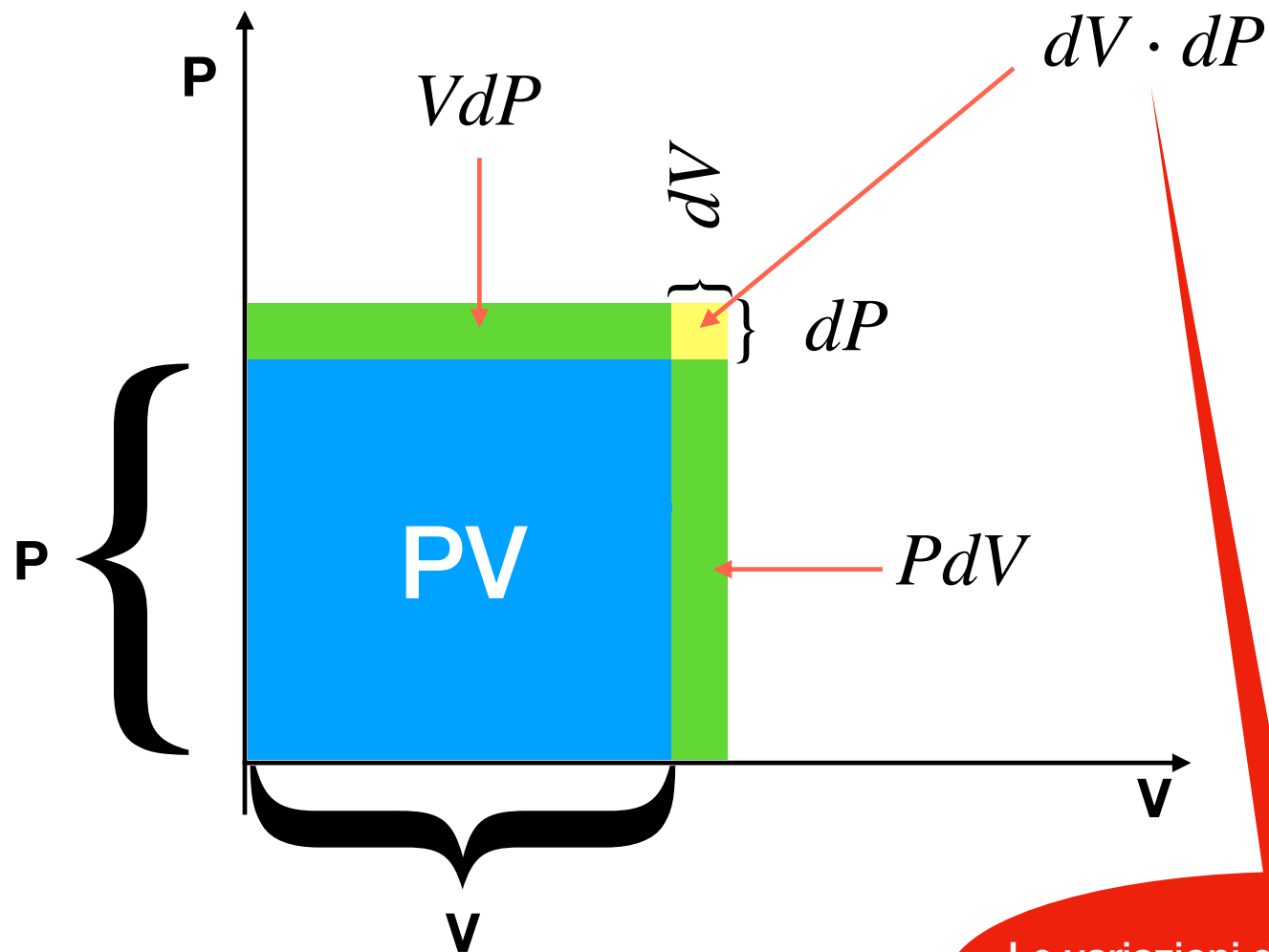


Concetto di differenziale

- Una quantità infinitesima è chiamata differenziale.
- Le proprietà dei differenziali sono molto simili a quelle delle derivate.
- Lavorare a livello di differenziali ci permette di studiare processi termodinamici complessi come quelli dell'equilibrio chimico.

Concetto di differenziale

- Prendiamo il prodotto PV che compare nell' equazione di stato dei gas perfetti.
- Il differenziale di PV si può scrivere come $d(PV)$.
- Possiamo applicare la regola delle derivate dei prodotti anche ai differenziali: $d(PV)=PdV+VdP$



Le variazioni di secondo ordine sono trascurabili!

Concetto di differenziale

- Possiamo anche prendere un'equazione, per esempio l'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

- E scriverla in forma differenziale:

$$d(PV) = d(nRT)$$

- n e R sono costanti e quindi possono essere portate fuori:

$$PdV + VdP = nRdT$$

Concetto di differenziale

- Possiamo anche scrivere un'equazione per dT :

$$dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP)$$

- Può essere utile (e useremo molto questa tecnica) vedere come varia una certa quantità (per esempio la temperatura) rispetto ad un'altra mantenendo (per esempio la pressione) le altre quantità costanti (in questo caso il volume):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{nR} V$$

Derivate parziali

- La quantità a sinistra dell' equazione si chiama deriva parziale di T rispetto a P a V costante.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{nR}V$$

- Le derivate parziali sono tipiche delle funzioni di più variabili.
- Possiamo scrivere anche:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{nR}P$$

Derivate parziali

- Torniamo all'espressione iniziale:

$$dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP)$$

- P costante equivale a considerare $dP = 0$ e quindi è zero anche VdP . Ci riduciamo a

$$dT(P = cost) = \frac{1}{nR} PdV$$

- Se dividiamo per dV otteniamo

$$\frac{dT}{dV}(P = cost) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{nR} P$$

Derivate parziali

- Più in generale per una funzione di due variabili $f(x, y)$ possiamo scrivere:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

- Le derivate parziali si calcolano esattamente come le derivate normali considerando solo una variabile e trattando le altre come costanti

Derivate parziali

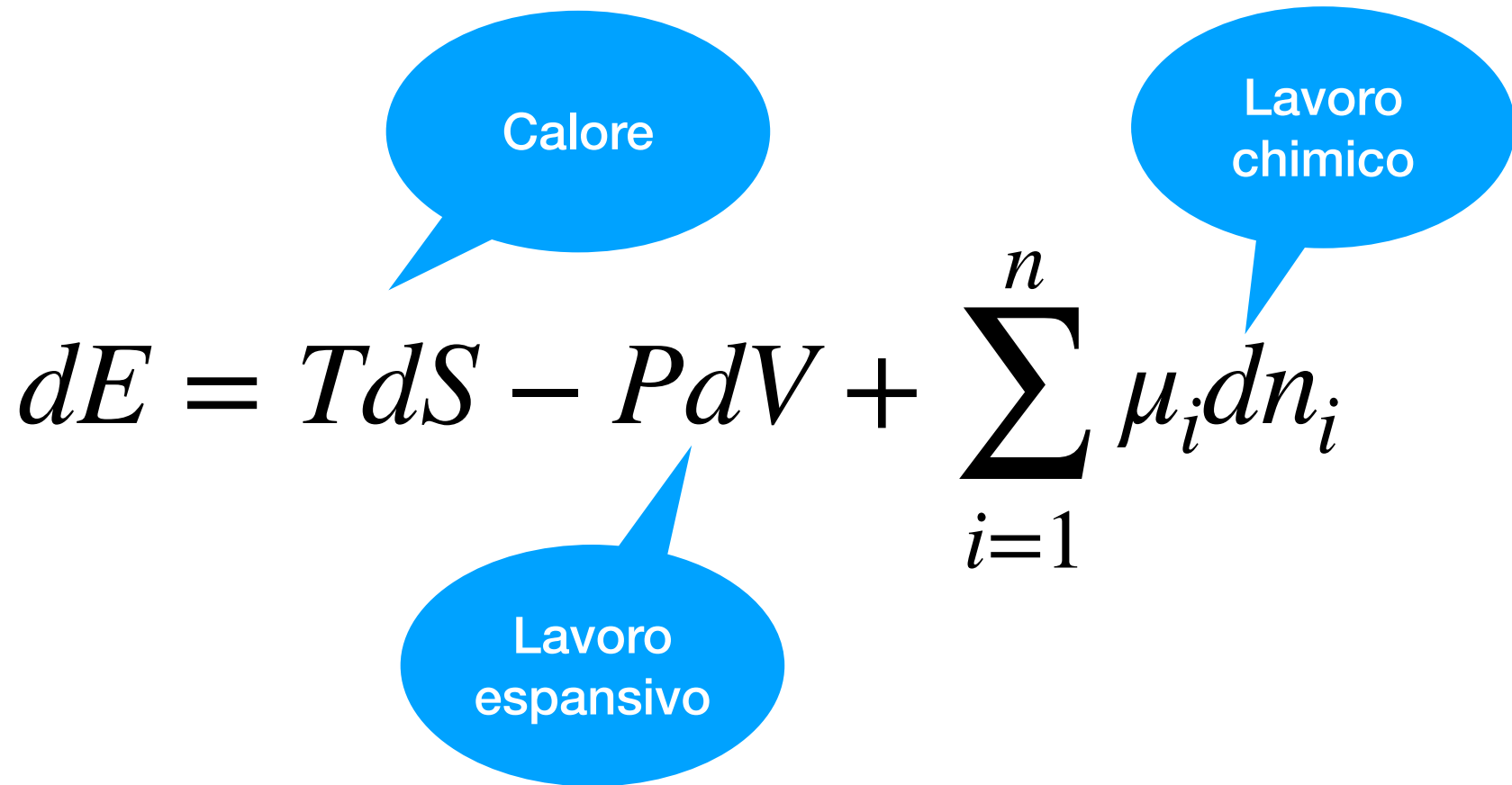
- Esempio:

$$f(x, y) = x^2y + y$$

- Abbiamo:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy \quad \text{e.} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 + 1$$

Energia interna con lavoro espansivo e chimico



Calore

Lavoro chimico

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Lavoro espansivo

Energia interna con lavoro espansivo e chimico

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

The diagram illustrates the equation for internal energy dE as a function of its natural variables. Three red callout bubbles are present:


- A bubble labeled "Variabile naturale" points to the term TdS .
- A bubble labeled "Variabile naturale" points to the term $-PdV$.
- A bubble labeled "Variabili naturali" points to the summation term $\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$.

Energia interna con lavoro espansivo e chimico

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Composizione
costante

Energia interna con lavoro espansivo e chimico


$$dE = TdS - \cancel{P dV} + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Calore scambiato a volume costante

Energia interna con lavoro espansivo e chimico

The diagram illustrates the derivation of the internal energy differential equation by canceling terms under specific conditions. The equation is presented as $dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$. The term TdS is enclosed in a pink oval. The term $-PdV$ is crossed out with a red diagonal line, with a red speech bubble above it stating "Volume costante". The term $\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$ is also crossed out with a red diagonal line, with a red speech bubble above it stating "Composizione costante".

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

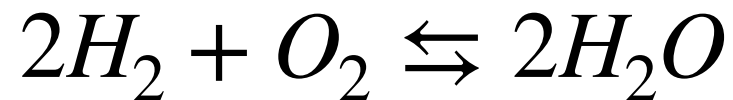
Volume
costante

Composizione
costante

Lo spostamento chimico

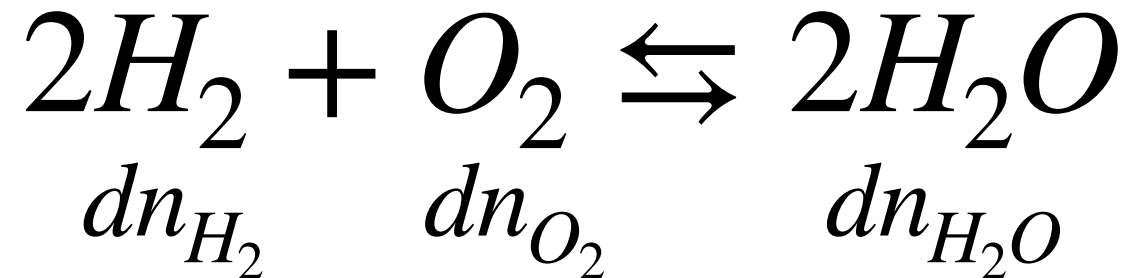
$$\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Consideriamo il caso più semplice: avviene una sola reazione chimica, per esempio:



Le variazioni dei numero di moli sono legate fra di loro dalla stechiometria di reazione

Lo spostamento chimico



Le variazioni dei numero di moli sono legate fra di loro dalla stechiometria di reazione:

$$2dn_{H_2} = -2dn_{H_2O}$$

$$dn_{H_2} = 2dn_{O_2}$$

$$dn_{H_2O} = -2dn_{O_2}$$

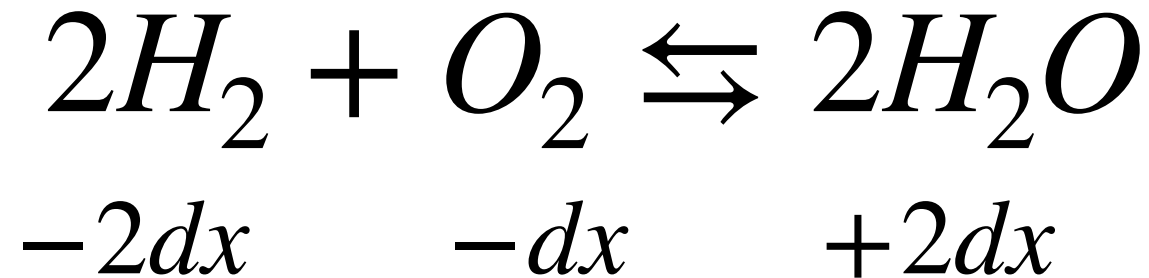
Coordinata di reazione

Se definisco $dx = dn_{O_2}$ ottengo:

$$dn_{H_2} = 2dn_{O_2} = 2dx$$

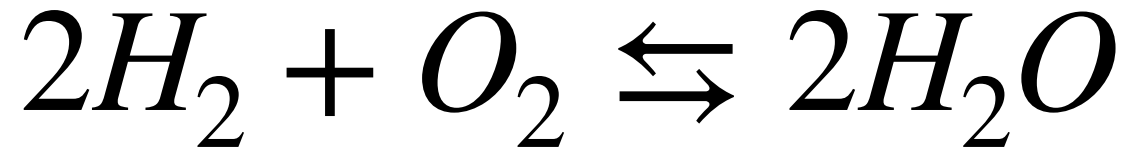
$$dn_{H_2O} = -2dn_{O_2} = -2dx$$

Lo spostamento chimico



Possiamo riscrivere l'espressione del lavoro chimico come:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = -\mu_{H_2} d_{H_2} - \mu_{O_2} d_{O_2} + \mu_{H_2O} d_{H_2O}$$



$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i &= -\mu_{H_2} d_{H_2} - \mu_{O_2} d_{O_2} + \mu_{H_2O} d_{H_2O} = \\ &= -2\mu_{H_2} dx - \mu_{O_2} dx + 2\mu_{H_2O} dx = \\ &= \left(-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} \right) dx \end{aligned}$$

$$dE = TdS - PdV + \left(\sum_{i=1}^n N_i \mu_i \right) dx$$

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dE + d(PV) = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + d(PV)$$

$$dE + d(PV) = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + d(PV) =$$

$$= TdS - \cancel{PdV} + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \cancel{PdV} + VdP =$$

$$= TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Entalpia

$$dH = dE + d(PV)$$

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Cambio
variabile
naturale

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Entalpia con lavoro espansivo e chimico

The diagram shows the equation $dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$. The term TdS is enclosed in a pink oval. The term VdP is crossed out with a red diagonal line, and a red speech bubble above it contains the text "Pressione costante". The summation term $\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$ is also crossed out with a red diagonal line, and a red speech bubble above it contains the text "Composizione costante".

$$dH = TdS + \cancel{VdP} + \sum_{i=1}^n \cancel{\mu_i dn_i}$$

Pressione costante

Composizione costante

Calore scambiato a pressione costante

Entalpia ed Energia Interna

	Variabili naturali		
Energia interna	S	V	n
Entalpia	S	P	n

Entalpia ed Energia Interna

- L'Energia interna è la funzione di stato più adatta a descrivere processi a volume costante.
- L'Entalpia è la funzione di stato più adatta a descrivere processi a pressione costante.
- L'Entalpia è una funzione di stato **ausiliaria**. È stata introdotta per comodità.
- Si potrebbe anche usare solo l'Energia interna ma, in caso di processi a pressione costante avremmo formule più complicate.
- Uno dei vantaggi che è corrispondo al **calore scambiato in condizioni diverse**.
- Il calore è **facilmente misurabile**.

Trasformata di Legendre

- L'operazione che abbiamo fatto per passare dall'espressione per l'Energia interna all'analogia espressione per l'Entalpia è chiamata **Trasformata di Legendre**.
- Una trasformata è in generale un'operazione che trasforma una funzione in un'altra.
- La funzione trasformata e quella iniziale contengono la **stessa informazione** però rappresentata in modo diverso.
- Un'altro tipo di trasformata che incontrerete più avanti è la Trasformata di Fourier.

Trasformata di Legendre

- La Trasformata di Legendre ci porta da $E(S, V, n)$ a $H(S, P, n)$: cambia una delle variabili naturali.
- $dH = dE + d(PV)$: per trasformare aggiungiamo il differenziale di un prodotto.
- Il prodotto fra parentesi deve avere le stesse dimensioni della quantità a cui viene sommata. In questo caso un'energia.
- Perché la trasformata abbia senso. Cioè perché sia utile deve portare alla cancellazione di una delle variabili naturali della funzione di partenza.

$$dE + d(PV) = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + d(PV) =$$

$$= TdS - \cancel{PdV} + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \cancel{PdV} + VdP =$$

$$= TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Trasformata di Legendre non utile

$$\begin{aligned} dE - d(PV) &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - d(PV) = \\ &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - PdV - VdP = ? \end{aligned}$$

Energia libera di Helmholtz

$$dA = dE - d(TS) =$$

$$= \cancel{TdS} - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - \cancel{TdS} - SdT =$$

$$= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Energia libera di Helmholtz

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Le variabili naturali sono T, V, n.
- Il segno del prodotto da aggiungere viene scelto in modo che uno dei termini introdotti ed uno di quelli già esistenti si cancellino.

Energia libera di Gibbs

$$dG = dH - d(TS) =$$

$$= \cancel{TdS} + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - \cancel{TdS} - SdT =$$

$$= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Energia libera di Gibbs

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Le variabili naturali sono T, P, n.
- Il segno del prodotto da aggiungere viene scelto in modo che uno dei termini introdotti ed uno di quelli già esistenti si cancellino.

Entalpia ed Energia Interna

	Variabili naturali		
Energia interna	S	V	n
Entalpia	S	P	n
Energia libera di Helmholtz	T	V	n
Energia libera di Gibbs	T	P	n

Entalpia ed Energia Interna

	P	V
S	H Entalpia	E Energia interna
T	G Energia libera di Gibbs	A Energia libera di Helmholtz

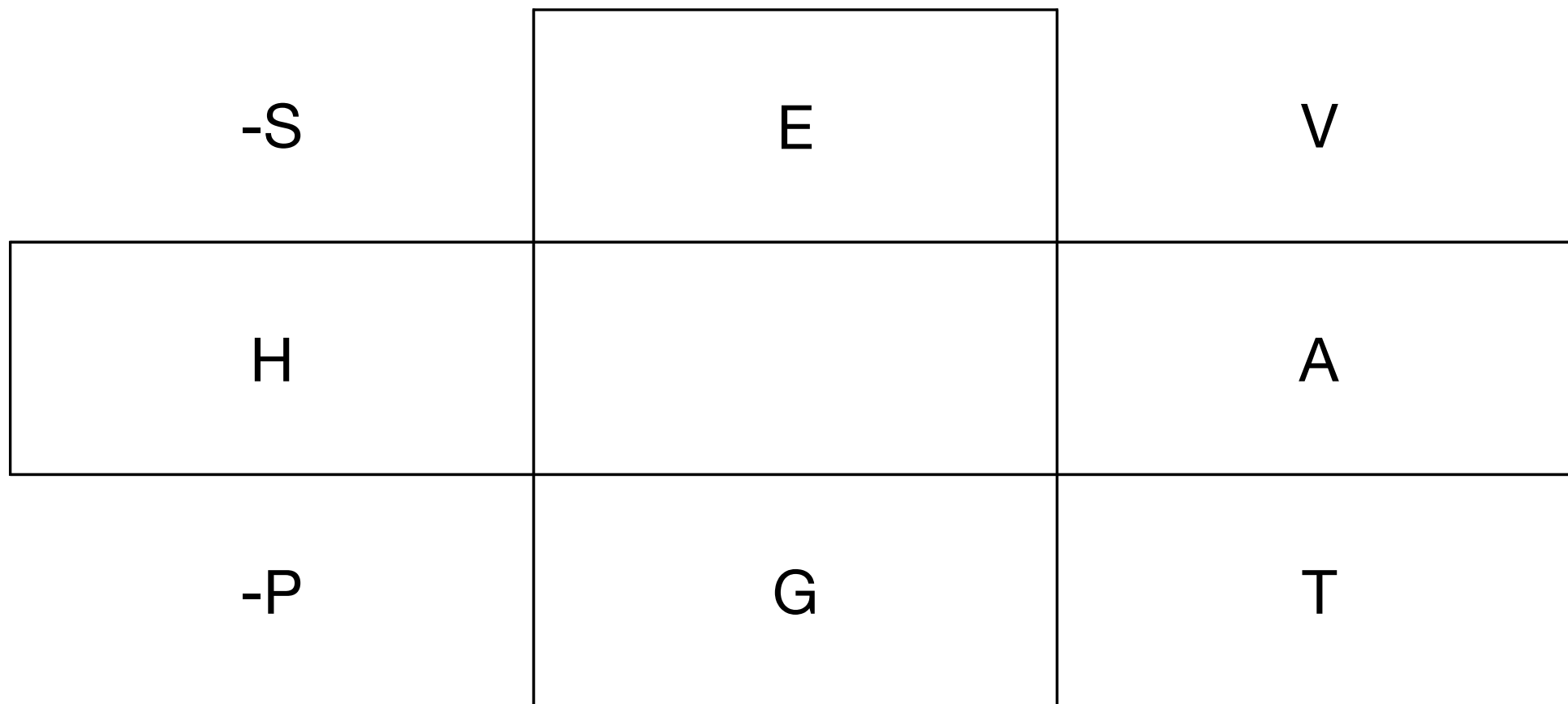
$$dE = + TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dH = + TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

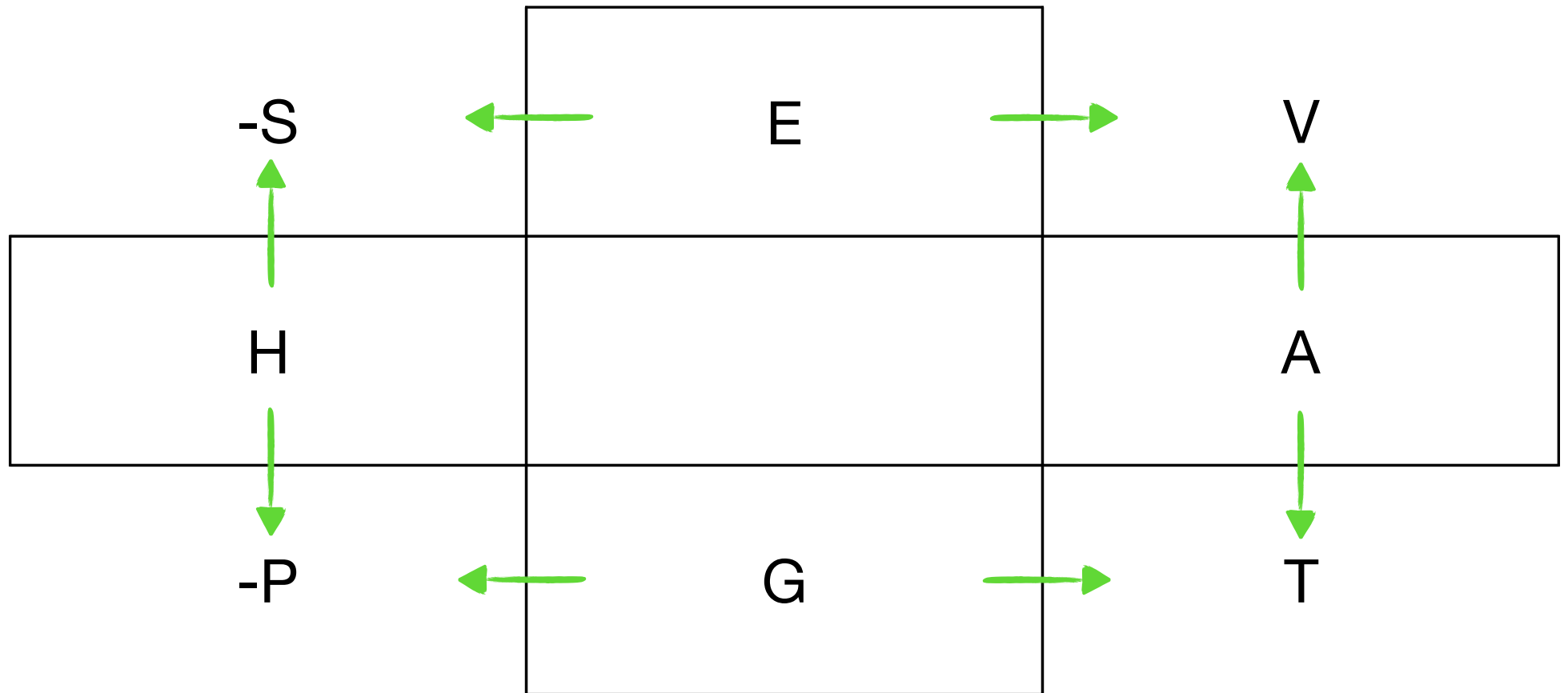
$$dA = - SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dG = - SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

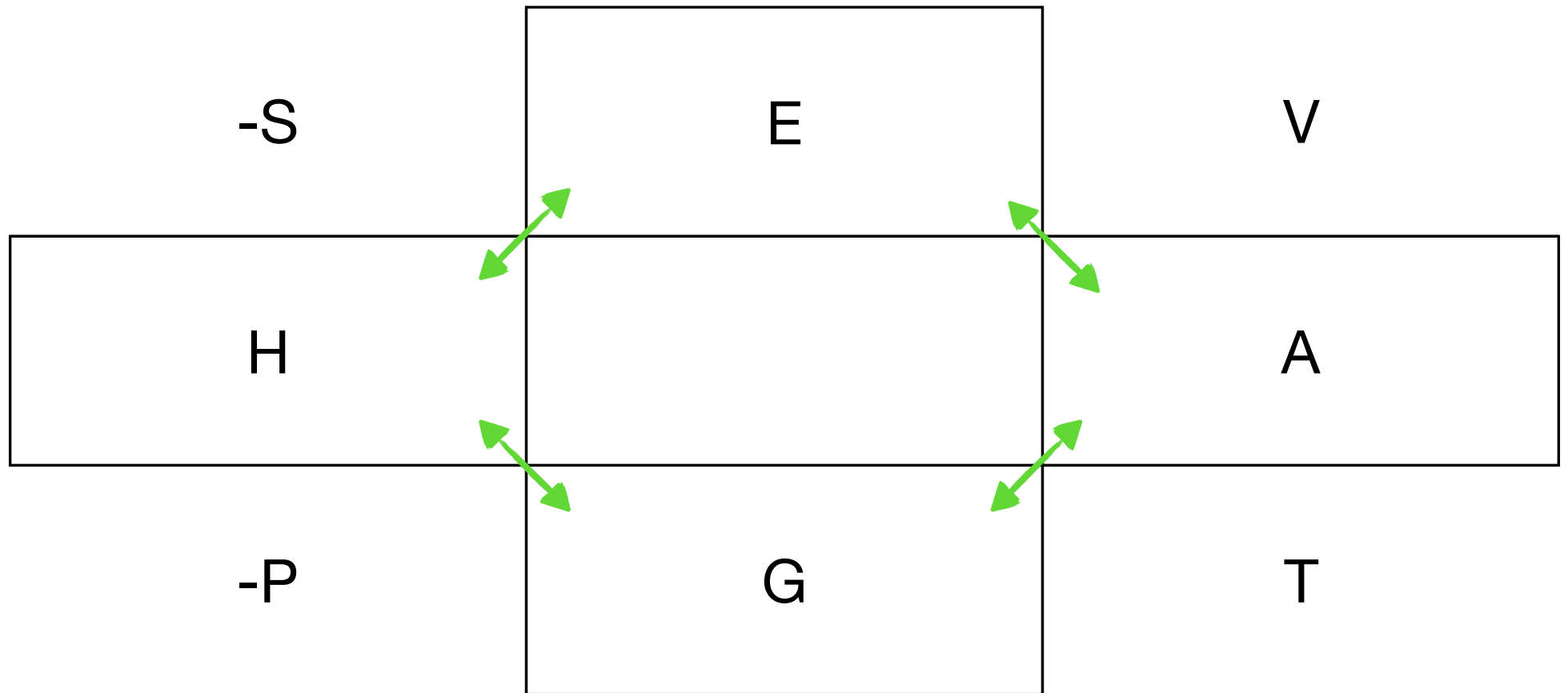
Quadrato termodinamico



Ogni funzione ha accanto le sue variabili naturali



**È possibile passare da una funzione ad una
adiacente tramite trasformata di Legendre**



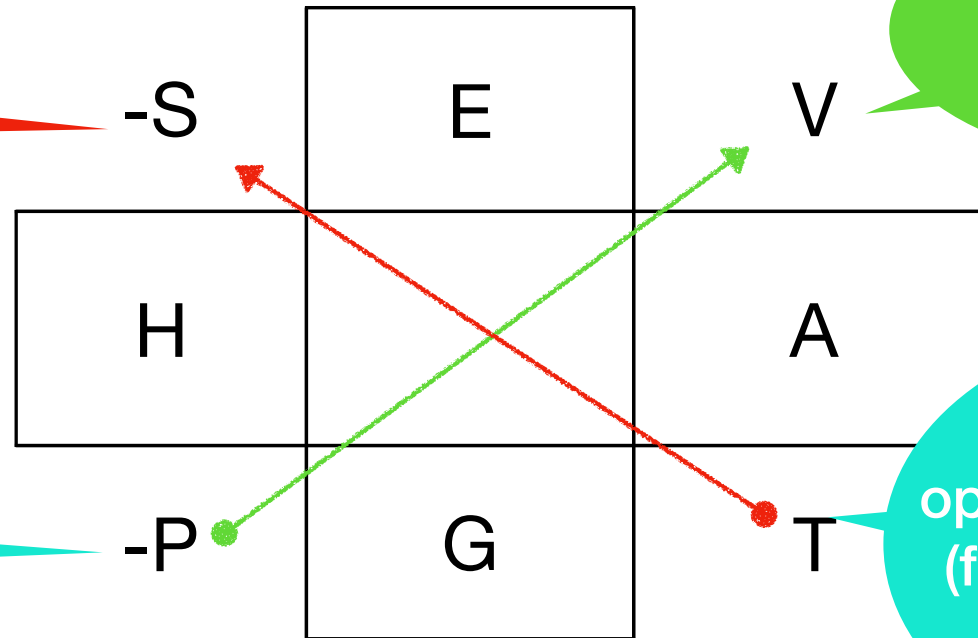
È possibile ricavare l'espressione del differenziale della funzione

Da destra verso sinistra segno “-”

Da sinistra verso destra segno “+”

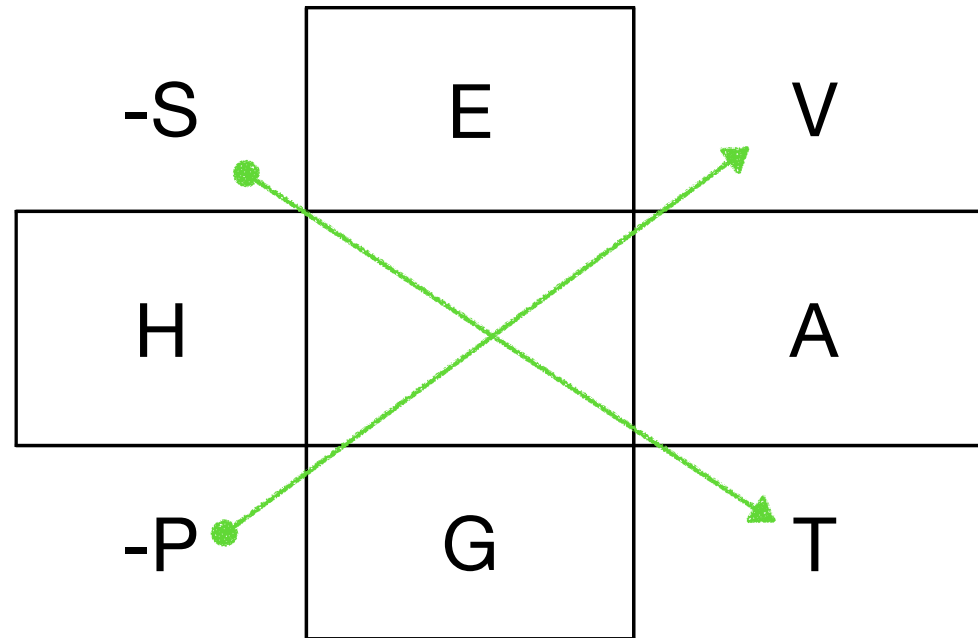
Parto dalle quantità opposte alla funzione (finite) e vado verso l'angolo opposto (infinitesime)

Parto dalle quantità opposte alla funzione (finite) e vado verso l'angolo opposto (infinitesime)



$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

È possibile ricavare l'espressione del differenziale della funzione



$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Relazioni di Maxwell

- Sono uguaglianze che possiamo ricavare dalle espressioni per le variazioni infinitesime delle funzioni termodinamiche che abbiamo ricavato nella lezione precedente.
- Vedremo alcune applicazioni che ci permetteranno di rivedere alcune proprietà di gas perfetti e gas reali.
- In questa parte, per semplicità non consideriamo reazioni chimiche. Quindi la parte relativa al potenziale chimico si può eliminare.

$$dE = + TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dH = + TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dA = - SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dG = - SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Relazioni di Maxwell

- Quindi usiamo l'espressione: $dE = + TdS - PdV$.
- Dalle definizioni che abbiamo visto all'inizio di questa parte sappiamo che:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

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

$$dE = +TdS - PdV \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

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

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

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

Relazioni di Maxwell

- In realtà non è facile misurare tutte queste quantità.
- In termodinamica possiamo misurare bene: P , V , T e le variazioni rispetto ad esse (le derivate).
- Possiamo facilmente creare condizioni a P , V , T costanti.
- Non è semplice misurare S , variazioni rispetto ad S e predisporre condizioni adiabatiche (S costante).

Derivate incrociate

- Riconsideriamo

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

- Questa espressione contiene le derivate prime di $f(x, y)$.
- Possiamo calcolare le derivate seconde? Sì.
- Abbiamo 4 possibilità :
 - derivare due volte rispetto ad x .
 - derivare due volte rispetto ad y .
 - derivare prima rispetto ad x e poi rispetto ad y .
 - derivare prima rispetto ad y e poi rispetto ad x .

Derivate incrociate

- Prendiamo per esempio $f(x, y) = x^2y + y$
- Abbiamo già visto che $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy$ e $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 + 1$
- Se deriviamo ulteriormente $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy$ rispetto ad x otteniamo: $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = 2y$
- Se deriviamo ulteriormente $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 + 1$ rispetto a y otteniamo $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = 0$

Derivate incrociate

- Consideriamo ora le derivate incrociate:

- Se deriviamo ulteriormente $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy$ rispetto ad y otteniamo: $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = 2x$

- Se deriviamo ulteriormente $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 + 1$ rispetto a x otteniamo $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) = 2x$

Le derivate incrociate sono uguali. Questo vale sempre.

Derivate incrociate $dG = -SdT + VdP$

- Applichiamo alle derivate prime dell'energia libera di Gibbs:

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

dato che $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)$ possiamo scrivere:

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

La derivata a sinistra contiene S ed è difficilmente misurabile. Quella a destra contiene solo P, V, T ed è facilmente misurabile.

Derivate incrociate $dA = -SdT - PdV$

- Applichiamo anche alle derivate prime dell'energia libera di Helmholtz:

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

dato che $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right)$ possiamo scrivere:

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

La derivata a sinistra contiene S ed è difficilmente misurabile. Quella a destra contiene solo P, V, T ed è facilmente misurabile.

Derivate incrociate $dE = + TdS - PdV$

- Vediamo ora con l'energia interna:

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

dato che $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)$ possiamo scrivere:

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

Non abbiamo in questo caso derivate che coinvolgano solo P, V, T.

Derivate incrociate $dH = + TdS + VdP$

- Vediamo ora con l'entalpia:

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

dato che $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right)$ possiamo scrivere:

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

Non abbiamo in questo caso derivate che coinvolgano solo P, V, T.

Dipendenza dell'energia interna dal volume

- Abbiamo visto che l'energia interna dipende, per un gas ideale, solo dalla temperatura: $\Delta E = nC_v\Delta T$.
- In forma di variazione infinitesima sarebbe: $dE = nC_vdT$.
- Però abbiamo visto che l'energia interna ha come variabili naturali entropia e volume.
- Proviamo a vedere, a partire dai concetti sviluppati fino ad ora come dipende E dal volume.

Dipendenza di E dal volume

- $dE = + TdS - PdV$
- Se volessimo trovare la dipendenza di E da V a T costante dovremmo calcolare $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$
- Non stiamo usando le variabili naturali di E quindi serve un po' più di attenzione.

Dipendenza di E dal volume

- Dividiamo $dE = + TdS - PdV$ per dV a T costante:

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

- Abbiamo a destra una derivata parziale di quelle classificate come difficilmente calcolabili.

- Però dalle derivate incrociate dell'energia libera di Helmholtz sappiamo che: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

- Quindi:

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

Dipendenza di E dal volume $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

- In questa forma possiamo calcolare facilmente la derivata parziale sulla destra conoscendo una relazione fra P , V , T ovvero un'equazione di stato.

- Per un gas ideale: $P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$

- Se sostituiamo:

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

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

- Ricordiamo l'equazione di stato di vdW: $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Ci serve una forma con la pressione esplicita: dividiamo per $(V - nb)$:

$$P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{(V - nb)}.$$

- Quindi portiamo il secondo termine a sinistra a destra

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \text{ e } P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

- A questo punto possiamo calcolare la derivata:

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

- Il secondo termine non dipende da T quindi ha derivata zero.
- Andando a sostituire:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{(V - nb)} - P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{nRT}{(V - nb)} + \frac{an^2}{V^2} = \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{(V - nb)} - P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{nRT}{(V - nb)} + \frac{an^2}{V^2} = \frac{an^2}{V^2}$$

- Il primo termine si semplifica, esattamente come nei gas ideali.
- Il secondo termine non era presente nei gas ideali.
- Aumentando V questo termine diminuisce: ci avviciniamo ai gas ideali.
- Esistono altre equazioni di stato dei gas reali che portano a risultati diversi (in genere con calcoli complicatissimi).
- Equazioni di stato simili si usano per sistemi polimerici. Per esempio per valutare se una guarnizione in gomma si riscalda in seguito a compressione.

Dipendenza di H dalla pressione

- In parallelo si potrebbe ricavare la dipendenza di H dalla pressione.
- Non lo faremo. Vi presento solo la formula:

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

- Provate a ricavarla per esercizio.
- Sempre come esercizio vedete cosa succede per un gas ideale.
- NON provate per un gas di vdW: è abbastanza complicato (è difficile esplicitare V).
- Con qualche approssimazione si ricava: $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \simeq b$

C_v e C_p

- Non è possibile ricavare le derivate di energia interna ed entalpia rispetto alla temperatura (C_v e C_p) con una procedura analoga.
- Per definire C_v e C_p serve una teoria a livello molecolare.
- Si può però ricavare la seguente equazione (**non serve ricordarsela**):

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- Per un gas ideale $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$. Quindi :

$$C_p - C_v = [0 + P] \frac{nR}{P} = nR$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- Per qualunque sistema fisico reale $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \geq 0$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$
- Quindi $C_p - C_v > 0$.

Equazione di Gibbs-Duhem

- Le varie funzioni termodinamiche che abbiamo visto sono grandezze estensive. Dipendono dall'estensione del sistema. Consideriamo

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Se moltiplichiamo per un fattore λ tutte le variabili (S, V, n_i) il differenziale diventa λ volte più grande.
- La stessa proprietà vale per la funzione:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda E(S, V, n_i)$$

Equazione di Gibbs-Duhem

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda E(S, V, n_i)$$

- In termini matematici questa è una **funzione omogenea di ordine 1**.
- Per queste funzioni vale la relazione:

$$F(a, b, \dots) = a \frac{\partial F}{\partial a} + b \frac{\partial F}{\partial b} + \dots$$

- Questo si chiama teorema di Eulero sulle funzioni omogenee.

Equazione di Gibbs-Duhem

$$F(a, b, \dots) = a \frac{\partial F}{\partial a} + b \frac{\partial F}{\partial b} + \dots$$

Sappiamo che

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} = -P,$$

ed anche, nello stesso modo: $\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i$

Equazione di Gibbs-Duhem

- Applicando

$$F(a, b, \dots) = a \frac{\partial F}{\partial a} + b \frac{\partial F}{\partial b} + \dots$$

- tenendo presente le sue derivate:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} = -P, \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

- Otteniamo un'espressione per E :

$$E = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i n_i$$

Equazione di Gibbs-Duhem

- Se proviamo a differenziare

$$E = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i n_i$$

- otteniamo:

$$dE = TdS + SdT - PdV - Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i$$

Equazione di Gibbs-Duhem

$$dE = TdS + SdT - PdV - Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i$$

- In realtà abbiamo sempre visto che:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Vediamo cosa succede eguagliando le due quantità.

Equazione di Gibbs-Duhem

$$\cancel{TdS} + SdT - \cancel{PdV} - Vdp + \sum_{i=1}^N \cancel{\mu_i dn_i} + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \sum_{i=1}^N \cancel{\mu_i dn_i}$$

- Molti termini uguali si cancellano semplificando il tutto si ha:

$$\bullet \quad SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0$$

- Detta equazione di Gibbs-Duhem.

Equazione di Gibbs-Duhem

Calore

Lavoro
espansivo

Lavoro chimico

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0$$

Funzione di grandezze
intensive

Esprime la
conservazione dell'energia.

Equazione di Gibbs-Duhem

- Si può ricavare un'equazione di Gibbs-Duhem da ognuna delle funzioni termodinamiche che abbiamo visto (ma non lo faremo).
- La cosa che ci interessa di più è che questa equazione contiene il differenziale del potenziale chimico.

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0$$



Potenziale chimico

- Semplifichiamo un po' la Gibbs-Duhem:

1. Consideriamo un solo componente ($n=1$)

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0$$

2. Mettiamoci in condizioni di temperatura costante

$$~~SdT~~ - Vdp + nd\mu = 0$$

3. Spostiamo il termine Vdp a destra otteniamo:

$$nd\mu = Vdp$$



Potenziale chimico

- Consideriamo che il nostro unico componente sia un gas perfetto

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

- Sostituendo:

$$\cancel{n}d\mu = Vdp = \cancel{n}RT\frac{dp}{p}$$

- Il fatto che n si semplifichi è coerente con il fatto che μ sia una grandezza intensiva.

Potenziale chimico

- Integriamo fra una pressione di riferimento P_0 (1atm) e una pressione qualsiasi ottenendo:

$$\mu = \int_{P_0}^P d\mu = RT \int_{P_0}^P \frac{dp}{p} = \mu_0 + RT \ln (P/P_0)$$

In forma “pulita”:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (P/P_0)$$

Potenziale chimico

- L'equazione $\mu = \mu_0 + RT \ln (P/P_0)$ sarà fondamentale da ora in poi.
- I valori di potenziale chimico standard μ_0 sono stati misurati e tabulati per moltissime sostanze chimiche.
- Usando queste tabelle si può calcolare il potenziale chimico a qualunque pressione.
- Dimensionalmente è una energia diviso mole (J/mole).

Potenziale chimico ed energia libera

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Se ci mettiamo in condizioni di temperatura e pressione costanti otteniamo:

$$dG = -\cancel{SdT} + \cancel{VdP} + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

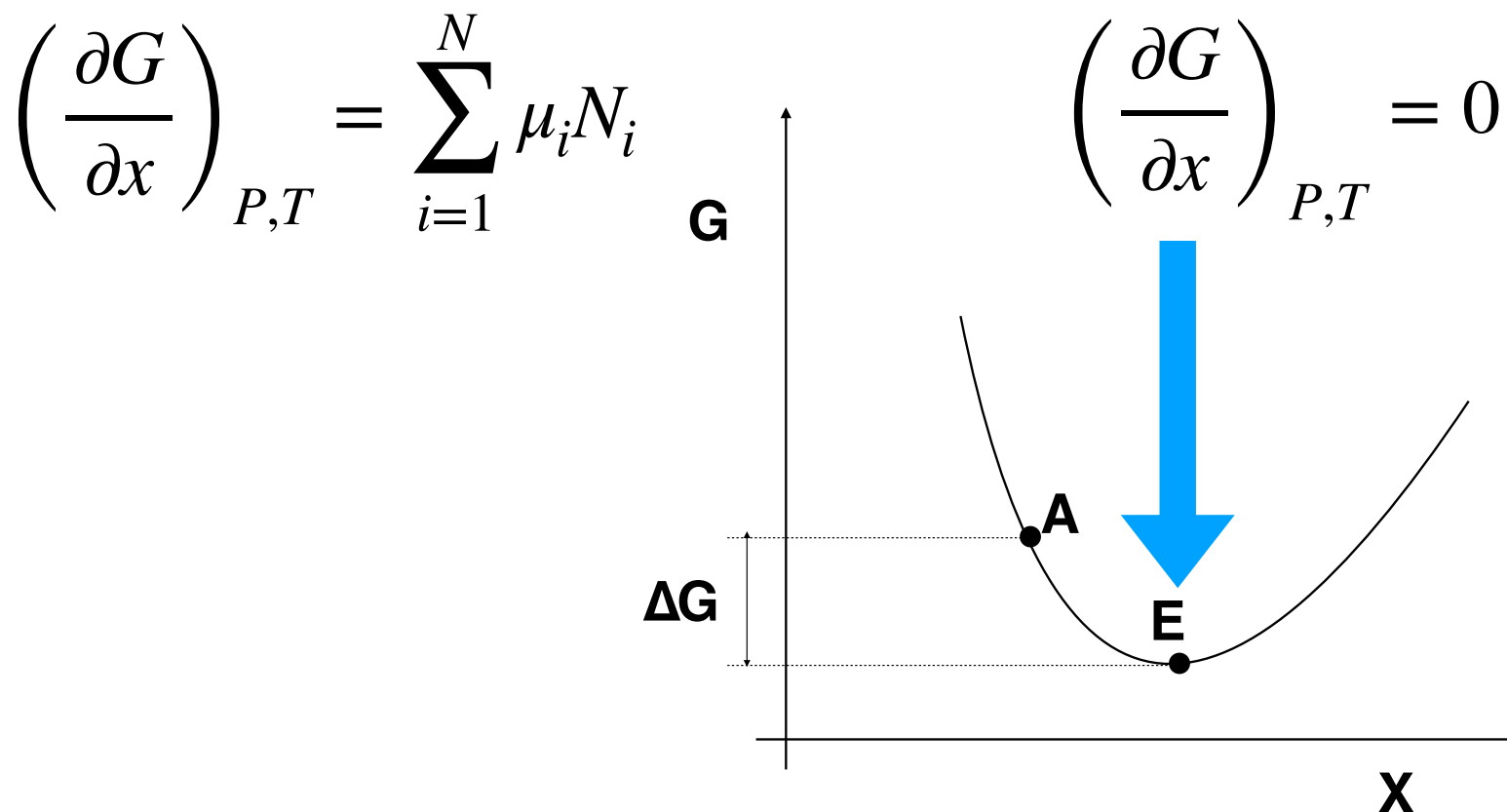


Potenziale chimico ed energia libera

- A condizioni di T e P costanti (le più usate in chimica) la variazione di energia libera corrisponde alla variazione di lavoro chimico.
- Se sta avvenendo una reazione chimica le variazioni di moli sono collegate fra di loro tramite i coefficienti stechiometrici e la coordinata de reazione

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i dx$$





In una reazione chimica (a P , T costanti) l'energia libera di Gibbs è funzione solo della coordinata di reazione x . Perché il sistema passi spontaneamente da un valore di x ad un altro l'energia libera di Gibbs deve diminuire. Quando sono al minimo di G mi trovo all'equilibrio. Un sistema chimico di questo tipo varia spontaneamente la sua composizione solo quando produce lavoro utile. Per definizione l'energia libera di Gibbs è il massimo lavoro utile che può essere prodotto in una reazione chimica.


- L'energia libera di Gibbs è il massimo lavoro utile che può essere prodotto in un processo a T e P costanti. Nel nostro caso una reazione chimica.
- Sfruttando

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P,T} = \sum_{i=1}^N \mu_i N_i = 0$$

possiamo ricavare le leggi dell'equilibrio chimico. Questo è noto come **principio di equalizzazione del potenziale chimico**.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^N \mu_i N_i = 0$$

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln (P_i/P_0)$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^N \mu_{0i} N_i + RT \sum_{i=1}^N N_i \ln P_i = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^N \mu_{0i} N_i + RT \sum_{i=1}^N N_i \ln P_i = 0$$



$$\Delta G_0 = \sum_{i=1}^N \mu_{0i} N_i$$



$$\sum_{i=1}^N N_i \ln P_i = \ln \left(P_1^{N_1} \cdot \dots \cdot P_n^{N_n} \right) = \ln K_P$$

$$\Delta G_0 = \sum_{i=1}^N \mu_{0i} N_i \quad \sum_{i=1}^N N_i \ln P_i = \ln \left(P_1^{N_1} \cdot \dots \cdot P_n^{N_n} \right) = \ln K_P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P,T} = \Delta G_0 + RT \ln K_P = 0$$

Equazione fondamentale dell'equilibrio chimico

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_P$$

Equilibrio chimico

- Combinando i valori di potenziale chimico standard tabulati si può ottenere il ΔG_0 di una reazione e da questo la costante di equilibrio.

Potenziale chimico ed energia libera

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Se mi mettiamo in condizioni di temperatura e volume costanti otteniamo:

$$dA = -\cancel{SdT} - \cancel{PdV} + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dA = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$





Gas ideale e soluzione diluita

Nel gas ideale	Nella soluzione diluita
Le molecole di gas sono molto distanti e non urtano fra di loro.	Le molecole di soluto sono molto meno di quelle di solvente e non urtano fra di loro.
La pressione parziale, a pressione e temperatura costanti è proporzionale al numero di molecole diviso il volume	La concentrazione è proporzionale al numero di molecole diviso il volume
V,T costanti	P, T costanti.

Potenziale chimico

Gas: $\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$. In forma semplificata: $\mu = \mu_0 + RT \ln P$

Soluzioni: $\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{[A]}{[A]_0}$. In forma semplificata: $\mu = \mu_0 + RT \ln[A]$

Impostare un bilancio di potenziale chimico

- Esempio: $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$
- $\mu_{PCl_5} = \mu_{0PCl_5} + RT \ln p_{PCl_5}$
- $\mu_{PCl_3} = \mu_{0PCl_3} + RT \ln p_{PCl_3}$
- $\mu_{Cl_2} = \mu_{0Cl_2} + RT \ln p_{Cl_2}$
- $\Delta G = \mu_{PCl_3} + \mu_{Cl_2} - \mu_{PCl_5}$



$$\Delta G = \mu_{PCl_3} + \mu_{Cl_2} - \mu_{PCl_5}$$

- All'equilibrio $\Delta G = 0$ ovvero $\mu_{PCl_3} + \mu_{Cl_2} - \mu_{PCl_5} = 0$
- Se partiamo da PCl_5 puro abbiamo:
 - $p_{PCl_5} = p_0(1 - x)$
 - $p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = xp_0$
- Altre condizioni iniziali portano ad altre equazioni. Notare che deve essere $0 \leq x \leq 1$.

Impostare un bilancio di potenziale chimico

- $\mu_{PCl_3} + \mu_{Cl_2} - \mu_{PCl_5} = 0$
- $\mu_{0PCl_3} + RT \ln xP_0 + \mu_{0Cl_2} + RT \ln xP_0 - \mu_{0PCl_5} - RT \ln (1 - x) P_0 = 0$
- $\mu_{0PCl_3} + \mu_{0Cl_2} - \mu_{0PCl_5} + RT \ln xP_0 + RT \ln xP_0 - RT \ln (1 - x) P_0 = 0$

ΔG_0

$2RT \ln xP_0$

Impostare un bilancio di potenziale chimico

- $\Delta G_0 + RT (2 \ln x P_0 - \ln (1 - x) P_0) = 0$

- $2 \ln x P_0 - \ln (1 - x) P_0 = -\frac{\Delta G_0}{RT}$

- $\ln \frac{x^2}{1 - x} P_0 = -\frac{\Delta G_0}{RT}$