

Cap 2 Richiami di termodinamica

C. Altucci, C. de Lisio, A. Porzio, S. Solimeno, A. Tagliacozzo
Dip di Scienze Fisiche, Univ. "Federico II", Napoli

April 13, 2012

(Chapter head:)Richiami di termodinamica

L'energia interna U di un fluido è un differenziale esatto legato al volume ed all'entropia dall'*equazione fondamentale*

$$dU = TdS - pdV$$

Altre grandezze di stato sono l'entalpia H ,

$$H = U + pV$$

e l'energia libera

$$F = U - TS$$

Le equazioni della termodinamica si possono ricavare elaborando opportunamente l'equazione di stato

$$g(p, V) = T$$

e dalla sua estensione ad altri parametri fisici (p.e. campi elettrici magnetici e relative polarizzazioni e magnetizzazione).

Per un *gas perfetto*, fluido in cui la forza di interazione tra due particelle è nulla, l'energia U è funzione della sola temperatura

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

mentre l'equazione di stato si riduce a

$$pV = Nk_B T$$

con N numero di particelle e k_B costante di Boltzmann.

La I legge della TD stabilisce l'uguaglianza tra variazione di energia interna U e calore+lavoro+contributo particelle aggiunte

$$\Delta U = \Delta Q + L + \mu \Delta N$$

Il II principio implica che

$$\Delta Q \leq T \Delta S$$

dove l'uguaglianza sussiste solo per trasformazioni reversibili.
 μ è il potenziale chimico.

Parametri importanti sono i calori specifici a volume e pressione costanti,

$$C_p = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_p, \quad C_V = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_V$$

Sia C_p che C_V sono grandezze di stato. In un gas perfetto C_V soddisfa la *legge di Dulong e Petit*, ovvero è indipendente dalla temperatura,

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

L'interazione tra le particelle costituenti è all'origine del cambio di temperatura prodotto dall'espansione nel vuoto (*effetto Joule*)

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

Un parametro importante che misura l'abbassamento di temperatura di un gas che fluisce attraverso un setto poroso (*processo di laminazione*) è il *coefficiente di Joule-Thomson*

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

C_P, C_V, α, χ_T e π_J sono legati tra loro dalle relazioni

$$C_P - C_V = \alpha (\pi_J + p) V = \frac{\alpha^2}{\chi_T} T V$$

1 Grandezze di stato e relazioni di Maxwell

Exercise 1 *Si considerino tre grandezze x, y, z ciascuna delle quali sia esprimibile in funzione delle altre due. Dimostrare che sussistono le seguenti relazioni*

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1 \quad (1)$$

e

$$\frac{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z}{\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y} = \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \quad (2)$$

Soluzione: La (1) discende dall'annullarsi del determinante del sistema differenziale omogeneo

$$\begin{aligned} dx - \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy - \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz &= 0 \\ dy - \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx - \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz &= 0 \\ dz - \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy &= 0 \end{aligned}$$

mentre la (42) si ottiene dalla (41) sfruttando l'identità $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1$.

Exercise 2 *Provare la seguente relazione per un fluido omogeneo*

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \quad (3)$$

Soluzione: Esprimendo l'energia interna in funzione delle variabili indipendenti S e V si ottiene

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = TdS - pdV$$

Essendo dU un differenziale esatto deve risultare

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V$$

Analogamente lavorando sull'insieme di grandezze p, V, S e T si perviene al seguente insieme di *relazioni di Maxwell*¹:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \\ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p &= - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \end{aligned}$$

Exercise 3 *Utilizzando i risultati dei precedenti due problemi provare le seguenti relazioni di Maxwell*

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \\ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p &= - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \end{aligned} \quad (4)$$

¹v.p.e. A.B. Pippard, "Classical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press, Cambridge 1979, Cap. 5.

1.1 Potenziale chimico

Exercise 4 Dimostrare l'equivalenza tra le seguenti espressioni del potenziale chimico μ_i della specie i -esima di un sistema a più componenti

$$\mu_i = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{N_j, U, V} = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{N_j, T, V}$$

2 Calori specifici e bilanci energetici

Exercise 5 Provare che per qualsiasi sostanza vale la relazione:

$$C_p - C_v = \left[p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right] \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Soluzione: Per definizione:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \\ &= \left. \frac{\partial U + \partial(pV)}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \end{aligned}$$

Ricordando l'esercizio 2 ed esprimendo l'energia interna in funzione di temperatura e pressione, ossia:

$$U(T, p) = U[T, p, V(T, p)]$$

si può scrivere:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p,$$

per cui

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \\ &= \left[p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right] \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \end{aligned}$$

Exercise 6 Determinare il massimo lavoro ottenibile da un'espansione isoterma ed un'espansione adiabatica di due moli di N_2 a $25^\circ C$ da 10 l a 20 l. Si assuma comportamento ideale e che $C_v = \frac{5}{2} R$.

Soluzione: Il massimo lavoro si ottiene quando l'espansione è effettuata in condizioni di reversibilità. Per un'espansione isoterma:

$$L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [L = 822 \text{ cal}]$$

Per un'espansione adiabatica $dQ = 0$ e dal primo principio:

$$dU = -pdV,$$

che può essere riscritta nella forma:

$$nC_v dT = -nRT \frac{dV}{V}.$$

Separando le variabili ed integrando si ottiene:

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{2}{5} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad [T_2 = 266 \text{ } ^\circ K]$$

Il lavoro è, dunque:

$$L = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1), \quad [L = 717 \text{ cal}]$$

2.1 Relazione di Mayer

Exercise 7 Dimostrare che per un gas perfetto l'Eq. (51) si riduce alla relazione di Mayer

$$C_P - C_V = Nk_B \quad (5)$$

Exercise 8 Dimostrare che per un sistema bifasico in equilibrio, il calore specifico a volume costante e la compressibilità adiabatica χ_S sono legati dalla relazione

$$\frac{C_V}{\chi_S} = VT \left(\frac{dp}{dT} \right)^2$$

dove $\frac{dp}{dT}$ rappresenta la tangente alla curva di equilibrio sul diagramma di fase.

3 Compressibilità α e coefficienti di espansione χ_T e di Joule π_J

I sistemi condensati, liquidi e solidi, sono caratterizzati da diverse grandezze derivate, quali il *coefficiente di dilatazione termica isobara*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (6)$$

ed il *coefficiente di compressibilità isoterma*

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad (7)$$

α è positivo per i gas, mentre per alcuni liquidi e solidi, quali l'acqua tra 0 e 3.98 $^\circ C$ o l'elio liquido tra 0 e 2.17 K , o il caucciù, può assumere valore negativo. Il coefficiente di compressibilità risulta invece sempre positivo.

4 Laminazione e coefficiente di Joule-Thomson

$$\pi_{J-T}$$

Exercise 9 Si consideri il coefficiente di Joule

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

che misura il grado di interazione tra le particelle di un fluido. Si dimostri che :

$$\pi_J = \frac{1}{C_V} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T$$

Soluzione: Dal momento che

$$dU = C_V (dT + \pi_J dV)$$

derivando rispetto a T si ottiene:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = C_V \pi_J \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Exercise 10 Provare la seguente relazione per il coefficiente di Joule

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p$$

Soluzione: Utilizzare le relazioni di Maxwell discusse nel 2° esercizio.

Exercise 11 Joule e Thomson per primi raffreddarono l'aria facendola fluire attraverso un setto poroso da un ambiente a pressione elevata ad un altro pressoché vuoto (effetto Joule-Thomson).

[width=0.5]Ex-Effetto-J-T.ps

Figure 1: Espansione di un gas attraverso un setto poroso (rappresentato dal rubinetto al centro). All'aumento di volume si accompagna un aumento dell'energia media di interazione tra le particelle, a discapito dell'energia cinetica. Il sistema passa così da una temperatura a monte T_0 ad una più bassa T_1 a valle.

Exercise 12 Realizzarono così un processo di laminazione caratterizzato dalla assenza di scambio di calore con l'esterno (processo adiabatico) e dalla costanza dell'entalpia

$$U_0 + p_0 V_0 = U_1 + p_1 V_1$$

La variazione di temperatura associata a questo processo è descritta dal coefficiente di Joule-Thomson definito da

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T \quad (8)$$

Esprimere π_{J-T} in funzione del coefficiente π_J di Joule e del coefficiente χ_T di compressibilità isoterma.

Soluzione: $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T$ è legato a U e V dalla relazione:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + V + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

D'altra parte

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T &= -\chi_T V \\ \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T &= C_V \pi_J \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -C_V \pi_J \chi_T V \end{aligned}$$

con χ_T modulo di compressibilità isoterma (v. Eq. (46)). Pertanto si ha:

$$\pi_{J-T} = \frac{V}{C_p} (C_V \chi_T \pi_J + \chi_T p - 1) \quad (9)$$

Il coefficiente di Joule-Thomson è legato sia a quello di Joule π_J , dipendente dall'interazione tra gli atomi del gas, che alla compressibilità isoterma. Mentre π_J è sempre positivo per un gas di particelle che si attraggono, il coefficiente di Joule-Thomson può essere sia positivo che negativo. Quando π_{J-T} è positivo il gas si raffredda durante un'espansione. Per molti gas π_{J-T} è una funzione decrescente della temperatura che si annulla in corrispondenza della cosiddetta temperatura di inversione.

Exercise 13 Derivare la seguente espressione generale del coefficiente di Joule-Thomson generale:

$$\pi_{J-T} = - \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T$$

Soluzione: Per definizione:

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

L'altra formulazione si ottiene partendo dal differenziale totale della funzione entalpia:

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT,$$

da cui, essendo il processo isoentalpico, si ottiene:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T,$$

dove è stata utilizzata la relazione:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Exercise 14 *Un gas ideale alla temperatura T_0 passa lentamente, attraverso un setto poroso, da un recipiente grande a un altro recipiente inizialmente vuoto. Entrambi i recipienti sono isolati termicamente. Durante il processo la pressione nel recipiente grande viene mantenuta costante. Trovare la temperatura del gas dopo che è passato nell'altro recipiente.*

Soluzione: L'espansione del gas avviene nel vuoto. A differenza, però, del classico esperimento di Joule, la pressione nel primo recipiente (anche con l'ausilio del setto poroso) è mantenuta costante al valore p_1 . Siccome il sistema è termoisolato, il lavoro necessario per far uscire il gas dal primo recipiente è dato da $L = -p_1 V_1 = -\Delta U$ (negativo perchè fatto sul gas). Siccome l'espansione è libera non c'è altro lavoro esterno. Si ha quindi

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 \quad (10)$$

ovvero

$$U_2 = H_1$$

dove H è l'entalpia e gli indici 1 e 2 si riferiscono al gas nel primo e secondo recipiente, rispettivamente. I dati sono il numero di moli n , la pressione p_1 a cui è tenuto il primo recipiente, la temperatura T_1 iniziale del gas e, infine il volume V_2 del secondo recipiente. Conoscendo la equazione di stato del gas, basta esprimere U_1 in funzione di (p_1, T_1) , U_2 in funzione di (V_2, T_2) e V_1 in funzione di (p_1, T_1) e sostituire nella (50) per ottenere un'equazione che lega la temperatura finale T_2 a quella iniziale T_1 , alla pressione p_1 a cui è mantenuto il processo e al volume V_2 del secondo recipiente. Ad esempio, per un gas perfetto a calori specifici costanti, $U_1 = C_V T_1$, $U_2 = C_V T_2$ (a meno di costanti additive) e $p_1 V_1 = nRT_1$. Quindi dalla (50) si ottiene

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) = nRT_1$$

Risolvendo per T_2 e ricordando la *relazione di Mayer* si vede che

$$T_2 = \gamma T_1$$

che è la temperatura richiesta. Siccome $\gamma = C_p/C_V > 1$, il gas ideale si riscalda in questo tipo di espansione nel vuoto.

Exercise 15 Dimostrare che tra i calori specifici, α e χ_T sussiste la seguente relazione

Soluzione:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\chi_T} \quad (11)$$

5 Materiali elettrici e magnetici

Situazioni analoghe si presentano per i dielettrici ed i materiali magnetici sottoposti ad un campo elettrico \mathbf{E} o magnetico \mathbf{B} . Equazioni di stato per materiali solidi polarizzati elettricamente,

$$P = P(T, p, \mathbf{E})$$

e per quelli magnetizzati

$$M = M(T, p, \mathbf{H}) \quad (12)$$

dove P e M rappresentano rispettivamente la polarizzazione e la magnetizzazione.

Per una sostanza paramagnetica *perfetta* la magnetizzazione dipende solo dal rapporto B/T ,

$$M = M\left(\frac{H}{T}\right)$$

Per temperature sufficientemente basse molti materiali seguono la *legge di Curie* secondo cui la suscettività

$$M = M(H, T) \equiv \chi(H, T) H \quad (13)$$

varia con l'inverso di T

$$\chi = \frac{a}{T} \quad (14)$$

Poiché M contribuisce all'energia interna ($dU = VBdM$) il calore specifico del materiale è funzione di B e M . Si definiscono così i calori specifici a magnetizzazione e campo costanti

$$\begin{aligned} C_M &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_M \\ C_H &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_H - \mu_0 V H \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \end{aligned}$$

Exercise 16 Introdurre gli equivalenti magnetici del coefficiente di dilatazione termica $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ e della compressibilità isoterma $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$

Soluzione: Dalla corrispondenza $p, V \iff \mu_0 H, -VM$ discende

$$\begin{aligned} \alpha_H &= \frac{1}{M} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H = \frac{1}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_H \\ \chi_T &= -\frac{1}{M} \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = -\frac{1}{H} - \frac{1}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial H} \right|_T \end{aligned} \quad (15)$$

Exercise 17 *Conoscendo la dipendenza della suscettività di un materiale magnetico da H e T , calcolare la differenza $C_H - C_M$*

PDalla (51) discende

$$C_H - C_M = -\frac{\alpha_H^2 TVM}{\chi_T} \quad (16)$$

Exercise 18 *Utilizzando la corrispondenza $p, V \iff \mu_0 H, -VM$ dimostrare che*

$$\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S = -\frac{HT}{C_H} \left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_H \quad (17)$$

6 Equazioni di stato

6.1 Equazione di stato di una stella

Per un insieme classico di N particelle identiche di massa m e contenute in un volume V assegnato, sussiste la seguente relazione,

$$\sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (18)$$

tra l'energia cinetica complessiva ed il *viriale* $-\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i$.

Exercise 19 *Si consideri una stella sferica di massa M e raggio R . Immaginando di trattare la stella come un gas di particelle di massa m_p tenute insieme dalla forza di gravitazione in equilibrio alla temperatura T , calcolare quest'ultima in funzione di R ed M , utilizzando il teorema del viriale.*

Soluzione: L'energia gravitazionale della stella è pari a $\gamma GM^2/R$, dove G è la costante di Newton e γ una costante dell'ordine di uno che dipende dalla distribuzione della materia. Dal teorema del viriale (v. Eq. (59)) discende che l'energia cinetica degli atomi costituenti la stella (prevalentemente idrogeno), è pari ad $1/2$ di quella gravitazionale, ovvero

$$\gamma \frac{GM^2}{2R} = \frac{3}{2} \frac{M}{m_p} k_B T$$

6.2 Deviazione dal comportamento dei gas perfetti

6.2.1 Fluidi a pressioni moderate

Il comportamento macroscopico dei fluidi riflette la dipendenza dalla distanza delle forze di interazione. Per un gas a bassa densità e lontano dal punto critico l'equazione di stato per una gram molecola può essere scritta nella forma introdotta da Kamerling-Omnes²

$$pV = Z_c RT, \quad (19)$$

² premio Nobel per la fisica nel 1913.

dove il *fattore di compressione* Z_c è definito da³

$$Z_c = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots, \quad (20)$$

con i coefficienti $B(T), C(T)$ etc. dell'espansione in serie dipendenti dalla temperatura. Molte proprietà possono essere discusse limitandosi al *coefficiente viriale* $B(T)$. A pressioni molto basse $Z_c = 1$ (limite gas perfetto) mentre ad alte pressioni $Z_c > 1$, in conseguenza del fatto che quando le particelle si avvicinano sufficientemente diventano dominanti le forze repulsive. Ovviamente, per un gas perfetto $B(T) = C(T) = \dots = 0$.

La dipendenza dalla temperatura di $B(T)$ è qualitativamente simile per tutti i gas (v. Fig. 2). In particolare, alla cosiddetta *temperatura di Boyle* T_B $B(T_B) = 0$ ed il fluido si comporta da gas perfetto. Per l'elio $T_B = 22.64$ K mentre per l'aria $T_B = 346.8$ K.

Exercise 20 *Dimostrare che dalle Eqq. (19) e (20) discende per il coefficiente di Joule:*

Exercise 21

$$\pi_J = \frac{RT^2}{C_V V^2} B', \quad (21)$$

dove B' è la derivata di $B(T)$ rispetto a T .

Exercise 22 *Esprimere il coefficiente di Joule-Thomson in funzione del coefficiente viriale $B(T)$.*

Soluzione: Combinando la (21) con la (48) si perviene al *coefficiente di Joule-Thomson*

$$\pi_{J-T} \simeq \frac{TB' - B}{C_p}. \quad (22)$$

È interessante notare che π_{J-T} si annulla in corrispondenza della cosiddetta *temperatura di inversione* T_{inv} , definita dalla condizione

$$B' = \frac{B}{T_{inv}},$$

per poi diventare negativo al crescere della temperatura.

³v.p.e.L. Peliti, "Appunti di Meccanica Statistica", Bollati-Boringhieri, Torino 2003, Sez. 7.3; L. D. Landau e E. M. Lifchitz, "Fisica Teorica 5: Fisica Statistica, parte prima" Ed Riuniti, Roma 2010, Cap. VIII.

[width=0.47]viriale-b.ps

Figure 2: Andamento tipico del coefficiente viriale B in funzione della temperatura. La temperatura di Boyle T_B corrisponde all'intersezione della curva con l'asse delle temperature, mentre la temperatura di inversione T_I (effetto Joule-Thomson) è definita dalla tangente alla curva passante per l'origine.

Exercise 23 In vista della (21) l'energia interna U è data da

$$U_\infty(T) - U(T) = \int_V^\infty \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = \int_V^\infty \pi_J \mathcal{C}_V dV \simeq \frac{RT^2}{V} B',$$

con $U_\infty(T) = \frac{3}{2}RT$ (limite di gas perfetto).

La funzione $B(T)$ è legata all'energia di interazione tra le particelle di un gas. Infatti, mettendo a confronto la (??) con l'ultima espressione di $U_\infty(T) - U(T)$ si ottiene

$$\frac{RT^2}{V} B' = \frac{N_A}{2} \int_{R_{\min}}^\infty \mathcal{V}(R) g(R, T) dR,$$

dove si è messo in evidenza che la funzione $g(R, T)$ di distribuzione radiale dipende dalla temperatura.

6.2.2 Fluidi di van der Waals

Un'importante equazione di stato, per i gas reali, è quella di *van der Waals*⁴,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (23)$$

in cui i termini a/V^2 e b tengono rispettivamente conto della interazione attrattiva tra le particelle e della finitezza del volume occupato da ciascuna di esse.

Una isoterma della Eq. (60) presenta un punto di flesso per i seguenti *valori critici*⁵ dei parametri di stato (v. p.e. Fig. 3)

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3b, \quad (24)$$

mentre il fattore di compressione critico e le temperature di inversione T_{inv} e di Boyle sono rispettivamente uguali a

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \quad T_{inv} = 2T_B = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_c.$$

Per T superiore alla *temperatura critica* T_c il gas non può condensare per quanto elevata sia la pressione, mentre presenta un coefficiente Joule-Thomson $\pi_{JT} > 0$ per $T_c < T < T_{inv} = (27/4) T_c$.

Per un gas di van der Waals l'energia di interazione U_{int} tra le particelle è data da

energia di interazione

⁴Ricavata dal fisico olandese Johannes Diderik van der Waals. Premio Nobel per la Fisica nel 1910, che la formulò in un suo lavoro del 1873 sulla continuità dello stato liquido e gassoso; v.p.e. B. Chu loc. cit. pag. ??, Cap. 1.

⁵per una breve introduzione ai sistemi multifase ed alla presenza di punti critici v.p.e. L. Peliti, loc. cit. pag. 11, Sezz. 2.20-25.

[width=0.47]Isoter-CO2.ps

Figure 3: Isotherme del CO_2 in prossimità del punto critico (da A. Michels et al., *Proc. Roy. Soc. London*, **A160**, 358 (1937)).

$$U_{int} = \frac{a}{V}. \quad (25)$$

Poichè questa energia è indipendente dalla temperatura, il calore specifico C_V coincide con quello di un gas perfetto.

L'importanza di questa equazione di stato risiede nella maggiore aderenza ai valori sperimentali in condizioni di alte pressioni e basse temperature. Al contrario della legge dei gas perfetti è inoltre in grado di prevedere l'equilibrio tra fase gassosa e fase liquida e la presenza di un punto critico.

Il comportamento macroscopico dei fluidi riflette la presenza di forze di interazione tra i suoi costituenti microscopici. Storicamente un'importante equazione di stato che mette in risalto il ruolo di queste interazioni è quella di *van der Waals*,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (26)$$

in cui i termini a/V^2 e b tengono rispettivamente conto della interazione attrattiva tra le particelle e della finitezza del volume occupato da ciascuna di esse.

Per un gas a bassa densità e lontano dal punto critico l'equazione di stato per una grammeccola può essere scritta nella forma introdotta da Kamerlingh-Omnes

$$\bar{p}\bar{V} = RTZ_c \quad (27)$$

dove il *fattore di compressione* Z_c , che misura la deviazione dalla legge dei gas perfetti, è definito da

$$Z_c = \frac{\bar{p}\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad (28)$$

con B,C ecc. dipendenti dalla temperatura. Molte proprietà possono essere discusse limitandoci a considerare il solo *coefficiente viriale* $B(T)$. A pressioni molto basse $Z_c = 1$ (limite gas perfetto) mentre ad alte pressioni $Z_c > 1$, in conseguenza del fatto che quando le particelle si avvicinano sufficientemente diventano dominanti le forze repulsive. Per condizioni di pressioni tali da rendere prevalenti le forze attrattive tra i costituenti risulta $Z_c < 1$. \bar{V} rappresenta il *volume molare*, mentre $R = N_A k_B = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ è la *costante universale dei gas*. Per un gas perfetto $B(T) = C(T) = \dots = 0$. A pressioni non molto elevate la serie può essere troncata al secondo termine, proporzionale a $B(T)$. La dipendenza dalla temperatura di $B(T)$ è qualitativamente simile per tutti i gas. Alla *temperatura di Boyle* T_B si annulla il primo coefficiente viriale $B(T_B) = 0$ ed il fluido si comporta da gas perfetto. Per l'elio $T_B = 22.64 \text{ K}$ mentre per l'aria $T_B = 346.8 \text{ K}$.

Exercise 24 *Dimostrare che il coefficiente del viriale $B(T)$ per un gas di particelle interagenti attraverso il potenziale $\mathcal{V}(r)$ è dato da*

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 e^{-\mathcal{V}(r)/k_B T} d\mathcal{V}(r)$$

Exercise 25 In molti casi l'interazione tra particelle non cariche è descritta dal potenziale di Lennard-Jones (6-12). Rifacendosi al precedente problema calcolare il coefficiente $B(T)$ per un potenziale di Lennard-Jones (v. Fig. (10))

$$\mathcal{V}_{L-J}(r) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

dove σ può essere interpretato come il diametro della molecola.

[width=0.5]Ex-Lennard-Jones.ps

Figure 4: Andamento del potenziale di Lennard-Jones in funzione del rapporto r/σ . Il minimo viene raggiunto per $r/\sigma = 2^{1/6}$.

Soluzione: Esprimendo r in funzione di \mathcal{V}_{L-J} si ha

$$\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = \frac{1}{2} \begin{cases} 1 + \sqrt{1 + \frac{\mathcal{V}}{D}} & r < 2^{1/6}\sigma \\ 1 - \sqrt{1 + \frac{\mathcal{V}}{D}} & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

per cui

$$\begin{aligned} B(T) &= -\frac{2\pi N_A}{3} \alpha \sigma^3 \sqrt{2} \left(\int_{-1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x}}{\sqrt{1 + \sqrt{1+x}}} dx + \int_0^{-1} \frac{e^{-\alpha x}}{\sqrt{1 - \sqrt{1+x}}} dx \right) \\ &= -\frac{2\pi N_A}{3} \alpha \sigma^3 \sqrt{2} e^\alpha \left(\int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha x^2}}{\sqrt{1+x}} x dx + \int_0^1 \frac{e^{-\alpha x^2}}{\sqrt{1-x}} x dx \right) \end{aligned}$$

dove $\alpha = D/k_B T$.

Exercise 26 Confrontando l'Eq. (61) con (60) dimostrare che per un gas di van der Waals i coefficienti viriali sono dati da

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad C(T) = b^2$$

Exercise 27 Con riferimento all'esercizio di cui sopra discutere l'andamento di B al variare della temperatura. Dar ragione del fatto che B diventa positivo al di sopra di un certo valore di T , segnalando il passaggio dal prevalenza del potenziale attrattivo a quello repulsivo.

Exercise 28 Dimostrare che il fattore di compressione di un gas di van der Waals al punto critico è pari a $3/8$.

Exercise 29 Dimostrare che per un gas di van der Waals l'energia di interazione U_{int} tra le particelle è data da e

$$U_{int} = \frac{a}{V} \tag{29}$$

Poiché questa energia è indipendente dalla temperatura, il calore specifico C_V coincide con quello di un gas perfetto.

Exercise 30 Dimostrare che una isoterma della Eq. (60) presenta un punto di flesso per i seguenti valori critici dei parametri di stato

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}; p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; V_c = 3b \quad (30)$$

mentre il fattore di compressione critico e le temperature di inversione T_{inv} e di Boyle sono rispettivamente uguali a

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, T_{inv} = 2T_B = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_c$$

Soluzione: Per T superiore alla temperatura critica T_c il gas non può condensare per elevata che sia la pressione. , mentre può essere liquefatto per $T_c < T < T_{inv} = \frac{27}{4} T_c$

Exercise 31 Il comportamento del CO_2 in fase gassosa può essere descritto dall'equazione di van der Waals:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

con $a = 3.6 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.0428 \text{ l/mol}$. Si determini il calore assorbito, il lavoro compiuto, la variazione di energia interna e la variazione di entalpia per l'espansione isoterma di una mole di gas da $P_1 = 100 \text{ atm}$ a $P_2 = 30 \text{ atm}$, sia per un'espansione condotta reversibilmente che per un'espansione irreversibile, condotta contro una pressione esterna di 30 atm .

Soluzione: a) espansione reversibile

$$dQ = dE + pdV = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + pdV$$

Essendo dS un differenziale esatto si ottiene:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} - p = a \frac{n^2}{V^2}$$

Per ottenere ΔU bisogna integrare tra volume iniziale e finale, questi ultimi ottenibili risolvendo l'equazione di van der Waals. Utilizzando il metodo iterativo si ottiene: $V_1 = 0.332 \text{ l}$ e $V_2 = 1.23 \text{ l}$. La variazione di energia interna è quindi:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV = - \left[\frac{an^2}{V} \right]_{V_1}^{V_2} = 7.916 \text{ l atm} = 191 \text{ cal/mol}$$

Per ottenere il lavoro svolto basta integrare l'espressione del lavoro di volume:

$$L = \int p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRt}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \right) dV = nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + \left[\frac{an^2}{V} \right]_{V_1}^{V_2}$$

[$L = 1119 \text{ cal/mol}$] Una volta noti ΔU e \mathcal{V} , le variazioni di calore e di entalpia si ottengono dalle relazioni:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + L \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \end{aligned}$$

[$\Delta H = 280 \text{ cal/mol}$, $Q = 1310 \text{ cal/mol}$]

b) espansione irreversibile La variazione di energia interna è la stessa del caso precedente, dal momento che E è una funzione di stato. Per il calcolo del lavoro, la procedura è più semplice poiché si tratta di un'espansione contro una pressione costante:

$$L = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = 652 \text{ cal.}$$

Si osservi che il lavoro prodotto è in questo caso minore. Le variazioni di calore e di entalpia si calcolano come in precedenza.

Exercise 32 Calcolare il coefficiente di Joule π_J utilizzando l'equazione di stato. Esaminare in particolare il caso di un gas di van der Waals

Soluzione: L'equazione di stato

$$g(p, V) = RT$$

fornisce

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = R \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V \right)^{-1}$$

per cui

$$\pi_J = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = g \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V \right)^{-1} - p$$

Per un gas di van der Waals

$$g(p, V) = (V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right)$$

per cui

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V = V - b$$

e

$$\pi_J = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = \frac{a}{V^2}$$

Exercise 33 Valutare il coefficiente di Joule-Thomson per un gas di Van der Waals e per un gas che ha equazione di stato:

$$V = n \frac{RT}{p} - \frac{na}{(RT)^2},$$

in termini di a , R , T e C_p . Esiste una temperatura di inversione in entrambi i casi?

Soluzione: Il coefficiente di Joule-Thomson, π_{JT} , può essere ottenuto dalla relazione:

$$\pi_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left(T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - V \right)$$

che nel caso di un gas di Van der Waals, per il quale l'espressione del volume può essere ottenuta sviluppando in serie di potenze di $\frac{1}{V}$ e poi di p , assume la forma:

$$\pi_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2} \right).$$

Nel secondo caso, invece, il coefficiente è dato da:

$$\pi_{J-T} = \frac{3na}{C_p R^2 T^2}$$

La temperatura di inversione, T_i , è la temperatura in corrispondenza della quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla, per cui nel caso di un gas di Van der Waals si ha:

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abp}{R^2T_i^2} = 0$$

da cui si deduce l'esistenza di due temperature di inversione, come usuale in un gas reale, le cui espressioni sono:

$$T_i = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 3ab^2p}}{bR}$$

Nel secondo caso, invece, dall'espressione del coefficiente, π_{J-T} , si evince immediatamente la non esistenza di una temperatura di inversione.

Exercise 34 Ricavare la compressibilità, il coefficiente di espansione, e quello di Joule per un gas di van der Waals

Exercise 35 Ricavare il coefficiente di Joule-Thomson per un gas di van der Waals e determinarne i valori critici della temperatura e della pressione.

Exercise 36 Determinare la curva di inversione di un gas di van der Waals, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla.

Exercise 37 Con riferimento all'equazione di stato di Dieterici determinare la curva di inversione, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla.

Soluzione: π_{J-T} si annulla quando $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$. Pertanto, su un piano $\theta - \phi$ la curva di inversione assume la forma $\phi(8 - \theta) = 4$, mentre su $\theta - \pi$ diventa $\pi = (8 - \theta) \exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta}\right)$ (v. Fig. (??) relativa ad un gas di azoto)

Exercise 38 Si consideri un fluido la cui equazione di stato si possa scrivere nella forma

$$pV = \alpha U(T, V)$$

con α una costante ed U l'energia interna. Quest'ultima e l'entropia si possono esprimere nella forma

$$\begin{aligned} U &= T \frac{\Phi(TV^\alpha)}{TV^\alpha} \\ S &= \Psi(TV^\alpha) \end{aligned}$$

Ricavare la relazione tra Φ e Ψ . In particolare, ricavare Φ, Ψ e α per un gas ideale monoatomico e per il corpo nero. Per quest'ultimo $U = \frac{4\sigma_S}{c}VT^4$ con σ_S la costante di Stefan-Boltzmann.

Soluzione: Si consideri la relazione differenziale

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \alpha \frac{U}{V}dV = T\Psi'd(TV^\alpha) - \alpha V^{-\alpha-1}\Phi dV \\ &= \alpha V^{-1}(V^\alpha T^2\Psi' - V^{-\alpha}\Phi)dV + TV^\alpha\Psi'dT \end{aligned}$$

dove l'apice indica la derivata rispetto a $x = TV^\alpha$. Dovendo risultare

$$\alpha V^{-1} \frac{\partial}{\partial T} (V^\alpha T^2\Psi' - V^{-\alpha}\Phi) = \frac{\partial}{\partial V} TV^\alpha\Psi'$$

si ha

$$x\Psi' = \Phi'$$

Per un gas ideale monoatomico

$$\alpha = \frac{2}{3}, U = \frac{\Phi(TV^{\frac{2}{3}})}{V^{\frac{2}{3}}} = \frac{3}{2}NR T, S = \Psi(TV^{\frac{2}{3}})$$

per cui

$$\Phi(x) = \frac{3}{2}NRx, \Psi(x) = \frac{3}{2}NR \log x + const$$

Pertanto

$$S = \frac{3}{2}NR \log TV^{\frac{2}{3}} + const$$

Per un corpo nero

$$\frac{4\sigma_S}{c} (V^{\frac{\alpha+1}{4}} T)^4 = \Phi(TV^\alpha)$$

per cui

$$\alpha = \frac{1}{3}, \Phi(x) = x^4, \Psi = \frac{4}{3}x^3 + const$$

Infine

$$S = \frac{4}{3} \frac{4\sigma_S}{c} T^3 V$$

Exercise 39 Partendo dall'esercizio precedente ottenere l'energia interna e l'entropia di un gas ideale di molecole biatomiche

Exercise 40 Calcolare l'energia interna e l'entropia di molecole triatomiche con i tre nuclei allineati e non.

Exercise 41 Determinare il coefficiente di compressibilità isoterma χ_T per un gas di van der Waals.

Exercise 42 Yang e Lee hanno proposto per alcuni sistemi l'equazione di stato⁶

$$p = -\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{b} \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right)$$

equazione di stato di Yang e Lee

Determinare (i) le coordinate del punto critico ed il fattore di compressione $Z_c = p_c V_c / RT_c$, (ii) l'equazione di stato ridotta (introducendo le variabili ridotte $\pi = p/p_c$, $\theta = T/T_c$, $\phi = V/V_c$), (iii) le relative isoterme confrontandole con quelle di van der Waals, (iv) la relazione che lega p a V lungo l'isoterma critica in prossimità del punto critico (v. Fig. (11))

Soluzione: (i) $V_c = 2b$; $T_c = \frac{a}{2Rb}$; $p_c = \frac{a}{2b^2}(2 \ln 2 - 1)$; $Z_c = 2 \ln 2 - 1 = 0.386$;
(ii) $\pi + \frac{1}{Z_c \phi^2} = -\frac{2\theta}{Z_c} \ln \left(1 - \frac{1}{2\phi} \right)$; (iii) in prossimità del punto critico $p - p_c \approx (V - V_c)^3$

[width=0.5]Ex-Eq-rid.ps

Figure 5: Isotherme delle equazioni di stato ridotte di van der Waals (linee continue) e di Yang e Lee (linee tratteggiate).

Exercise 43 Risolvere il precedente esercizio per l'equazione di stato di Dieterici

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp \left(-\frac{a}{RTV} \right) \quad (31)$$

Soluzione: (a) $V_c = 2b$; $T_c = \frac{a}{4Rb}$; $p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}$; $Z_c = \frac{2}{e^2}$; (b) $\pi(2\phi - 1) = 2\frac{\theta}{Z_c} \exp \left(-\frac{2}{\theta\phi} \right)$

Exercise 44 Con riferimento all'equazione di stato di Dieterici (v. problema precedente) determinare la curva di inversione, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla.

Remark 45 π_{J-T} si annulla quando $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$. Pertanto, su un piano $\theta - \phi$ la curva di inversione assume la forma $\phi(8 - \theta) = 4$, mentre su $\theta - \pi$ diventa $\pi = (8 - \theta) \exp \left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta} \right)$ (v. Fig. (12) relativa ad un gas di azoto)

Figure 6: Curva di inversione dell'azoto (a) desunta dall'equazione di stato di Dieterici e (b) da dati sperimentali.

Exercise 46 Come sopra per l'equazione di stato a 5 parametri di Beattie-Bridgeman

$$p = -\frac{A}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V}\right) + \frac{RT}{V^2} \left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) \left[1 + B \left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]$$

Exercise 47 Calcolare (i) i parametri critici, (ii) la temperatura di Boyle, (iii) quella di inversione e (iv) l'energia di interazione per un gas di ammoniaca, descritto come un gas di van der Waals di parametri $a = 4.170 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$; $b = 0.03707 \text{ L mol}^{-1}$ a 300 K il coefficiente di Joule-Thomson vale $\pi_T = 840 \text{ J mol}^{-1}$ e $C_V = 27.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

7 Liquefattori

Exercise 48 In un semplice liquefattore un gas a temperatura T_0 e ad alta pressione p passa attraverso uno scambiatore di calore, al termine del quale si espande attraverso una valvola; parte del gas condensa, mentre la restante frazione ritorna attraverso lo scambiatore di calore, lasciando il liquefattore a temperatura e pressione ambiente. Dimostrare che la frazione di gas liquefatto è massima quando la pressione del gas in ingresso è tale per cui p e T_0 giacciono sulla curva di inversione del gas.

Exercise 49 Un liquefattore del tipo Simon consiste in un contenitore d'elio a 10 K compresso ad alta pressione p . Il contenitore è termalmente isolato ed il gas (elio) può fluire lentamente attraverso un tubo capillare fino a portare la pressione nel contenitore ad 1 atmosfera, e T a 4.2 K (temperatura di ebollizione normale). Assumendo che l'isolamento termico sia perfetto, che la capacità termica del contenitore sia trascurabile rispetto a quella del gas, e che il gas si comporti come se fosse perfetto, calcolare il valore della pressione p perché il contenitore sia completamente riempito di elio liquido. (Si assuma: calore latente He a $4.2 \text{ K} = 20 \text{ cal mol}^{-1}$, C_V dell'He gassoso = $3 \text{ cal mole}^{-1} \text{ grado}^{-1}$)

Exercise 50 Dell'aria viene liquefatta con una macchina di Linde in cui la temperatura di partenza è di 290 K . L'aria viene compressa da 1 atm a 100 atm . Calcolare la frazione di aria liquefatta per ciclo utilizzando il diagramma entropico dell'aria (v. Fig (7))

⁶L. Couture, Ch. Chahine e R. Ziton, "Thermodynamique: cours, exercices et problèmes résolus", Dunod Université, Paris (1989)

Figure 7: Diagramma entropico dell'aria. I due sistemi di curve rappresentano le isobare e le isentalpiche. Al di sotto della curva di saturazione le isobare non sono perfettamente orizzontali trattandosi di miscele di ossigeno ed azoto. Nella regione di coesistenza liquido-vapore sia l'entropia che l'entalpia sono funzioni lineari della frazione x di vapore.

8 Fluidi newtoniani

I fluidi⁷ classici si distinguono dai solidi per il fatto di non avere una forma propria. Mentre nei solidi gli sforzi dipendono dalle deformazioni attraverso le relazioni costitutive, nei liquidi dipendono dalle velocità di deformazione, ed agiscono normalmente e tangenzialmente alle facce dell'elementino di fluido. Questa resistenza è dovuta alla *viscosità*. Per i fluidi Newtoniani la resistenza viscosa è proporzionale alla derivata della velocità

$$F_{visc x} = \eta \frac{du_x}{dy}, \quad (32)$$

attraverso un coefficiente η di viscosità indipendente dalla velocità e $\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle$ la velocità media di insieme delle particelle nell'intorno abbastanza piccolo di un punto.

Il tensore degli sforzi assume la forma

$$\|\sigma_{ij}\| = -p \|\delta_{ij}\| + \|\sigma_{visc ij}\|,$$

dove p sta per la pressione e $\|\sigma_{visc ij}\|$ per il tensore

$$\|\sigma_{visc ij}\| = -p_{visc} \|\delta_{ij}\| + \|\tau_{visc ij}\|$$

legato alla viscosità del fluido. Ne segue che lo stato tensionale sarà caratterizzato dalla pressione p , a sua volta legata al campo di forze $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ agente sul fluido dalla relazione (??), e dal *tensore degli sforzi viscosi*⁸ $\|\tau_{visc ij}\|$.

Non avendo il fluido una forma propria il tensore delle deformazioni (??) va sostituito con quello dei tassi di deformazione, che coinvolge le derivate della velocità,

$$\|\gamma_{ij}\| = \nabla \mathbf{u} = \frac{1}{2} \left\| \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right\| + \frac{1}{2} \left\| \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right\| \equiv \|\Lambda_{ij}\| + \|\gamma_a ij\|. \quad (33)$$

In particolare, la parte antisimmetrica $\|\gamma_a ij\|$ rappresenta la *vorticità* Ω_k del

⁷per una breve introduzione ai fluidi dal punto di vista della MS v.p.e. L. Peliti, loc. cit. pag. 11, Cap. 7.

⁸Per un approfondimento di modelli microscopici del comportamento viscoso dei fluidi v.p.e. F. Reif, loc. cit. pag. ??, Cap. 8.

tensore degli sforzi viscosi

vorticità del campo di velocità di un fluido

campo di velocità,

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u}.$$

Analogamente a quanto accade per i solidi, il tensore degli sforzi si compone per i fluidi Newtoniani di una parte isotropa (diagonale) e di una simmetrica non diagonale. La parte isotropa include in aggiunta alla pressione idrostatica p un termine dovuto alla cosiddetta *viscosità di "bulk"* η_b :

viscosità di "bulk"

$$-p_{visc} = \eta_b \frac{1}{3} Tr \|\gamma_{ij}\| = \eta_b \frac{1}{3} \nabla \cdot \mathbf{u}.$$

Gli sforzi di taglio τ_{ij} sono invece proporzionali ai corrispondenti termini di Λ_{ij} attraverso la viscosità η :

$$\|\tau_{visc\ ij}\| = 2\eta \left(\|\Lambda_{ij}\| - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \|\delta_{ij}\| \right).$$

In genere il contributo di p_{visc} risulta trascurabile. Come si vede la parte antisimmetrica di $\|\gamma_{ij}\|$ non contribuisce allo stato tensionale del fluido. Infatti, per un fluido Newtoniano, caratterizzato cioè da un legame lineare tra $\|\sigma_{ij}\|$ e $\|\gamma_{ij}\|$, la presenza di un termine proporzionale a $\|\gamma_{a\ ij}\|$ darebbe un contributo non nullo al momento che agisce sull'unità di volume, in contrasto col presente modello di fluido. Del tensore delle deformazioni sopravvive il coefficiente di dilatazione termica e quello di compressibilità introdotti nel Cap ??.

8.1 Equazioni di Navier-Stokes

Il sistema delle *equazioni della fluidodinamica* è costituito da un'equazione vettoriale detta propriamente di *Navier-Stokes* e da due equazioni scalari che formalizzano tre principi fisici:

1. *bilancio della quantità di moto o di Navier-Stokes*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \nabla (\rho \mathbf{u}) = -\nabla p + \mathbf{F}_{visc} + \mathbf{F}_{ext}; \quad (34)$$

2. *conservazione della massa*

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0; \quad (35)$$

3. *conservazione dell'energia*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) + \mathbf{u} \cdot \nabla (\rho e) = P_{visc} - \nabla \cdot \mathbf{J}_Q + P_p + \rho \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{t}} \mathbf{u}. \quad (36)$$

La (34) indica che la variazione $\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u})$ nell'unità di tempo della quantità di moto sommata al flusso $\mathbf{u} \cdot \nabla (\rho \mathbf{u})$ uscente uguaglia la risultante delle forze agenti sull'elemento di fluido. Tipicamente le forze considerate sono: la forza

per unità di volume ($-\nabla p$), la risultante delle forze esterne $\mathbf{F}_{ext} = \rho \mathbf{a}$ e di quelle viscosi \mathbf{F}_{visc}

$$\mathbf{F}_{visc} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{visc} = -\nabla p_{visc} + \eta \nabla \nabla \cdot \mathbf{u} + \eta \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (37)$$

L'Eq. (35) sta ad indicare che la variazione di densità $\frac{\partial}{\partial t} \rho$ è compensata dal flusso uscente $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})$ di materia per unità di volume. Nella (36) appare l'*energia totale* e *specificata* (per unità di massa e di volume)

$$e = u + \frac{1}{2} v^2 + u_{ext}, \quad (38)$$

*energia totale
specificata*

con u energia interna, $\frac{1}{2} v^2$ energia cinetica e u_{ext} energia potenziale dovuta ad un campo esterno. Questa equazione stabilisce che lo sbilanciamento tra variazione dell'energia ($\frac{\partial}{\partial t} (\rho e)$) e flusso uscente ($\mathbf{u} \cdot \nabla (\rho e)$) è dovuto alla produzione di entropia dovuta alla potenza $P_{visc} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{F}_{visc}$ sviluppata dagli sforzi viscosi (v. Eq. (37)) e dalla divergenza, $-\nabla \cdot \mathbf{J}_Q$, del flusso termico $\mathbf{J}_Q = -\chi_T \nabla T$ (v. Capp. ?? ed esempio a pag. ??) dipendente dalla conducibilità termica χ_T . Al calore prodotto localmente si deve aggiungere il lavoro per unità di tempo $P_p = -\mathbf{u} \cdot \nabla p$ compiuto dal gradiente di pressione e dalla forza di inerzia $\rho \mathbf{u} \cdot \dot{\mathbf{u}}$.

Queste tre equazioni vanno completate dalle espressioni della densità, energia interna e da una o più equazioni di stato in grado di determinare temperatura e pressione.

8.2 Smagnetizzazione adiabatica

Exercise 51 Calcolare gli equivalenti magnetici dei coefficienti di dilatazione e di compressibilità per materiali paramagnetici che seguono la legge di Curie

Soluzione: Dalle Eqq. (56)

$$\begin{aligned} \alpha_{mag} &= \frac{1}{M} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H = \frac{1}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_H \\ \chi_{Tmag} &= -\frac{1}{M} \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = -\frac{1}{H} \left(1 + \frac{H}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial H} \right|_T \right) \end{aligned}$$

discende per $\chi = a/T$

$$\alpha_{mag} = -\frac{1}{T} ; \chi_{Tmag} = -\frac{1}{H}$$

Exercise 52 Calcolare la differenza $C_H - C_M$ per materiali che seguono la legge di Curie.

Soluzione: Dalla relazione (57) discende che:

$$C_H - C_M = -VMT \frac{\alpha_{mag}^2}{\chi_{Tmag}} = aV \left(\frac{H}{T} \right)^2 \quad (39)$$

Exercise 53 Per ottenere basse temperature si può ricorrere a materiali paramagnetici quali l'allume di cromo e metil-ammonio, il cui paramagnetismo è dovuto alla presenza dello ione Cr^{3+} . Il livello elettronico fondamentale di questi ioni possiede un momento angolare $J = 3/2$, un momento orbitale $L = 0$ e conseguentemente un fattore di Landè $g = 2$. Inoltre al di sotto di 3 K il contributo delle vibrazioni reticolari al calore specifico è praticamente nullo. Si raffredda preliminarmente un campione di questo materiale fino a 2.4 K , mettendolo in contatto termico con elio liquido tramite un gas di scambio. Si applica quindi un campo magnetico $B = 2.5\text{ Tesla}$ mantenendo costante la temperatura. Successivamente, una volta eliminato il gas di scambio termico, si rimuove lentamente il campo magnetico in modo da realizzare una trasformazione adiabatica reversibile. Dimostrare che durante la trasformazione adiabatica il rapporto H/T si mantiene costante.

Soluzione: Per $T \rightarrow 0$ C_M tende a 0 in conformità al terzo principio. Discende così dall'Eq. (39) $C_H = a \left(\frac{H}{T}\right)^2$. Pertanto applicando la (58) ad un materiale di Curie si ottiene

$$\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S = \frac{a}{C_H} \frac{H}{T} = \frac{T}{H}$$

9 Variazioni di entropia

Exercise 54 Ricavare la variazione di entropia di un fluido per il quale valgono le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} C_v &= a + bT + cT^3 \\ p(V - b) &= nRT \end{aligned}$$

nell'ipotesi che tale gas passi dallo stato T_i, V_i a quello T_f, V_f .

Soluzione: Per un processo reversibile la variazione di entropia è espressa dalla relazione:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dq}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V - b} dV \end{aligned}$$

Si ha dunque:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T} dT + \int_{T_i}^{T_f} \frac{nR}{V - b} dV \\ &= \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{a}{T} + b + cT^2 \right) dT + \int_{T_i}^{T_f} \frac{nR}{V - b} dV \\ &= a \ln \frac{T_f}{T_i} + b(T_f - T_i) + \frac{c}{3} (T_f^3 - T_i^3) + nR \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}, \\ dS &= \frac{d\mathcal{V} + dU}{T} = p \frac{dV}{T} + \frac{n\bar{C}_v dT}{T} = nR \frac{dV}{V} + \frac{n\bar{C}_v dT}{T}, \end{aligned}$$

10 Variazioni di pressione e del potenziale di Gibbs

Exercise 55 Due moli di gas ideale a 330 K e 3.50 atm sono compresse isotermicamente fino a che l'entropia non diminuisce di 25 J/K. Si determini la pressione finale a cui è stato portato il gas e la variazione della funzione di Gibbs a seguito della compressione.

Soluzione:

$$TdS = dU + pdV$$

Per un gas ideale l'energia interna non dipende dalla pressione, per cui per il processo in esame $dU = 0$ e pertanto:

$$TdS = pdV \quad dS = \frac{pdV}{T}$$

L'equazione può essere facilmente integrata lungo il cammino reversibile per il quale:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Pertanto:

$$\Delta S = \int_{3.50}^P \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -nR \frac{p_f}{p_i}$$

Si ottiene pertanto:

$$\frac{p_f}{p_i} = \exp\left(-\frac{\Delta S}{nR}\right)$$

da cui $p_f = 15.7$ atm.

11 Equilibri di fase, calore latente e tensione di vapore

I potenziali chimici di due fasi in equilibrio debbono risultare uguali,

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$

Dal fatto che per le singole fasi

$$d\mu = -SdT + Vdp$$

ne segue per la variazione di p con T lungo una curva di coesistenza (*equazione di Clapeyron*)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (40)$$

dove ΔS e ΔV rappresentano le differenze tra le entropie ed i volumi molari delle due fasi.

Exercise 56 L'equazione di Clausius-Clapeyron si può usare per ottenere un'espressione approssimata per la pressione di un vapore in equilibrio con un solido (liquido) a una temperatura T in funzione del calore latente (per mole) di sublimazione (vaporizzazione)

Soluzione: Indicando con 1 la fase solida (liquida) e con 2 il vapore e trattando quest'ultimo come un gas perfetto si può porre $\Delta V \approx V_2 = RT/p$ e $\Delta S = L/T$ nella (66) ottenendo così

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \approx \frac{L}{RT^2}$$

Essendo L approssimativamente indipendente dalla temperatura si ha

$$p \approx p_0 \exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

con p_0 una costante dipendente dal solido. Il calore latente L rappresenta l'energia necessaria per dissociare una mole del solido (liquido) in singole molecole; per cui $L \gg RT$. Ne segue che p è una funzione rapidamente crescente di T .

Exercise 57 Volendo purificare un composto organico umido C in maniera da avere un contenuto di acqua inferiore a 10^{-5} % in moli si può ricorrere ad una solidificazione con successiva sublimazione sotto vuoto. Determinare la T a cui è possibile ottenere la purezza desiderata utilizzando i dati in tabella relativi al punto triplo (tr), all'evaporazione ed allo stato finale (f).

	composto	acqua
T_{ev}	269	373
T_{tr}	164	273
ΔH_{ev}	5.40	10.51
ΔH_f	1.90	1.44

Soluzione: Si tratta di una classica applicazione della equazione di Clausius e Clapeyron. Per risolvere il problema è necessario conoscere le tensioni di vapore del composto e dell'acqua, alla T data, per la transizione di fase solido \rightarrow vapore. L'equazione di CC integrata si esprime assume la forma (v. esercizio precedente):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Per utilizzare tale espressione per ricavare p_2 dalla T_2 è necessario conoscere almeno un'altra coppia di valori p, T , ed in principio sapere come varia l'entalpia di sublimazione (calore latente) ΔH al variare della temperatura. Trascurando quest'ultimo effetto, i dati in tabella ci permettono di valutare la pressione e la temperatura del punto triplo, che possono poi essere utilizzati per determinare le tensioni di vapore attraverso l'espressione precedente. Applicando la CC alla

transizione di fase liquido gas si ottiene la pressione del punto triplo del composto C e dell'acqua: $p_{tr}(C) 1.55 \cdot 10^{-3}$ e $p_{tr}(H_2O) = 5.55 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. Considerando poi il processo di sublimazione, la temperatura si ottiene risolvendo il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{aligned} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_C} &= 10^{-7} \\ \ln p_{H_2O} &= \ln p_{tr}(H_2O) - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}(H_2O)} \right] \\ \ln p_C &= \ln p_{tr}(C) - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}(C)} \right] \end{aligned}$$

Exercise 58 Lo zolfo può esistere in due forme cristalline ortorombica e monoclina Sapendo che per la transizione: $S_o \rightarrow S_m$. $\Delta H = 77 \text{ cal/mol}$ a 0 C e che la temperatura di transizione a $p=1 \text{ atm}$ è 95 C , determinare la variazione di energia interna per la transizione da ortorombico a monoclino a 0 C . Si assuma che il calore specifico (per mole) delle due forme varia linearmente con T : $c_{port} = 4.12 + 4.710^{-3}T$ $c_{pm} = 3.62 + 7.210^{-3}T$

Soluzione: Per calcolare ΔG conviene utilizzare la relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$. Per determinare ΔS si parte dal fatto che a $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta G = 0$, da cui: $\Delta S(T = 95^\circ\text{C}) = \Delta H(T = 95^\circ\text{C})/T$. ΔH a $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ si ottiene dalla relazione:

$$\Delta H = \int_{273.15}^{368.15} \Delta c_p dT$$

[$\Delta H(T = 95 \text{ }^\circ\text{C}) = 106 \text{ cal/mol}$]. Nota la variazione di entropia a $T = 95 \text{ C}$ si ricava la corrispondente a $T = 0 \text{ C}$:

$$\Delta S(T = 0 \text{ }^\circ\text{C}) = \Delta S(T = 95 \text{ }^\circ\text{C}) + \int_{368.15}^{273.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

[$\Delta S(T = 0 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.20 \text{ cal/(K mol)}$], da cui si ottiene $\Delta G(T = 0 \text{ }^\circ\text{C}) = 23 \text{ cal/mol}$.

Exercise 59 In un certo intervallo di temperatura intorno al punto di fusione, la tensione di vapore del bromuro di tantalio $TaBr_5$ solido e liquido è data dalle espressioni:

$$\begin{aligned} \log p_s &= 12.571 - 5650 \frac{1}{T} \\ \log p_l &= 8.171 - 3265 \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Calcolare la temperatura di fusione ed il calore di fusione.

Exercise 60 Zolfo rombico e monoclino sono all'equilibrio a $P=1 \text{ atm}$ $T=368.5 \text{ C}$. Calcolare la pressione necessaria perché le due forme siano in equilibrio a $T=380 \text{ C}$ sapendo che:

$T(C)$	S_m^0 (cal/mol)	S_r^0 (cal/mol)
298	7.82	7.62
350	8.74	8.51

e che $V_m - V_r = 0.4$ cc/mol.

12 Cambiamenti di fase

Exercise 61 La tensione di vapore del bromo liquido a 25 C è 213 mmHg e l'entalpia di evaporazione è 7685 cal/mol. Se l'entropia molare del bromo gassoso è 59.1 cal/K a 25 C e 1 atm, qual è S^0 per il bromo liquido a 25 C?

Soluzione: L'esercizio chiede di valutare la variazione di entropia per il passaggio da $\text{Br}_{2(g)}$ a $p = 1$ atm e $T = 25$ C a $\text{Br}_{2(l)}$ nelle stesse condizioni di T e p . Un conveniente cammino reversibile per valutare la variazione di S è il seguente: $\text{Br}_{2(g)} p = 1$ atm \rightarrow $\text{Br}_{2(g)} p = 213$ mmHg $\text{Br}_{2(g)} p = 213$ mmHg \rightarrow $\text{Br}_{2(l)} p = 213$ mmHg $\text{Br}_{2(l)} p = 213$ mmHg \rightarrow $\text{Br}_{2(l)} p = 1$ atm Per il primo processo, assumendo l'idealità del gas:

$$dS = -(\?) \frac{\partial V}{\partial V} dp = -\frac{nR}{p} dp$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 2.52 \text{ cal/K.}$$

Per il secondo processo trattandosi di una trasformazione all'equilibrio:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

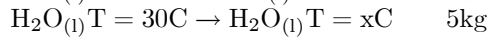
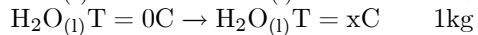
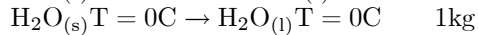
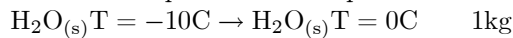
Considerando che il processo 2 è una liquefazione: $\Delta S = -\frac{\Delta H_{ev}}{T} = -25.8$ Il terzo processo è una compressione di un liquido e pertanto la variazione di entropia può ritenersi trascurabile.

Exercise 62 Un recipiente contenente 2 moli di benzene al suo punto di fusione, $T=5.5$ C, a pressione atmosferica è messo in contatto con un bagno di acqua e ghiaccio anch'esso a pressione atmosferica, fino a che una mole di benzene sia solidificata. Il calore di fusione del benzene è 30.3 cal/g. Calcolare la variazione di entropia dell'intero sistema.

13 Mescolamento

Exercise 63 In un recipiente isolato termicamente contenente 5 kg di H_2O a 30 C si introduce 1 kg di ghiaccio a -10 C, tutto il ghiaccio fonde. Determinare la variazione di entropia per il processo di mescolamento. ΔH_f ($T=0$ C) = 1434 cal/mol, $c_{p(s)}=8.7$ cal/(K mol) $c_{p(l)}=18$ cal/(K mol)

Soluzione: Il processo totale può essere schematizzato come segue:



Il bilancio termico per determinare la T finale è descritto da:

$$n_{(s)} [c_{p(s)}10 + 1434 + c_{p(l)}(T_x - 273)] + n_{(l)}c_{p(l)}(T_x - 303) = 0$$

[$T_x = 284 \text{ K}$] Le variazioni di entropia sono poi determinate utilizzando le seguenti espressioni:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n \ln \frac{\Delta H}{T}$$

per processi in cui si ha solo variazione di T e per transizioni di fase a T costante rispettivamente.

$$[\Delta S = 23 \text{ cal/K}]$$

14 Transizioni di fase

Exercise 64 Utilizzando il diagramma entropico dell'aria riportato in Fig. (a) calcolare la frazione di aria liquefatta per ciclo per un liquefattore di Linde funzionante tra $p_1 = 1 \text{ atm}$ e $p_2 = 100 \text{ atm}$; (b) tenendo conto che la densità dell'aria liquida è pari a $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$, calcolare il volume d'aria liquefatto per ora utilizzando un compressore da 10 kW .

Exercise 65 In Fig. (13) è riportato il diagramma di Mollier per l'acqua. In esso sono tracciate le isoterme e le isobare utilizzando come assi coordinati l'entropia e l'entalpia. In particolare è tracciata in neretto la curva di saturazione corrispondente alla frazione $x = 1$ di vapore, che tende a confondersi con l'isoterma critica dell'acqua ($T_c = 378 \text{ }^\circ\text{C}$) per $p \rightarrow p_c = 218 \text{ atm}$. Al di sotto di questa curva le isobare e le isoterme coincidono. Utilizzando questo diagramma ricavare il volume di 1 kg d'acqua per $p = 1 \text{ atm}$ e $T = 300 \text{ K}$

[width=0.5]Ex-Mollier.ps

Figure 8: Diagramma di Mollier dell'acqua. Le isoterme e le isobare sono tracciate sul piano H-S (entalpia-entropia).

Exercise 66 Da misure sperimentali risulta che il $\text{Fe-}\alpha$ si trasforma in $\text{Fe-}\gamma$ a $906 \text{ }^\circ\text{C}$, per poi ritrasformarsi in $\text{Fe-}\alpha$ a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Tra queste due temperature il calore specifico del $\text{Fe-}\gamma$ cresce linearmente da $0.160 \text{ cal grado}^{-1}$ a 0.169 cal

grado⁻¹. Assumendo per il Fe- α , supposto stabile tra 906 e 1400 °C, un calore specifico pari a 0.185 cal grado⁻¹, calcolare il calore latente di ognuna delle due transizioni

Exercise 67 Il calore specifico di un metallo può essere ben rappresentato a bassa temperatura dalle formule

$$\begin{aligned} C_s &= aT^3 \text{ stato sup erconduttore} \\ C_n &= bT^3 + \gamma T \text{ stato normale} \end{aligned}$$

Mostrare che queste formule conducono ai seguenti risultati:

(i) la temperatura di transizione per campi magnetici nulli è data da

$$T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{a-b}}$$

(ii) il campo magnetico critico è dato da

$$H_c = T_c \sqrt{2\pi\gamma} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right)$$

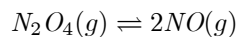
Exercise 68 Lungo una isoterma critica ($T = T_c$) le variazioni di pressione e volume sono in genere legate da una relazione del tipo

$$p - p_c \sim |V - V_c|^\delta$$

dove δ è un esponente critico. Dimostrare che l'esponente critico δ per un gas di van der Waals è pari a 3.

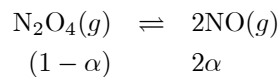
15 Energia libera ed equilibrio chimico

Exercise 69 A 300 °K la costante di equilibrio K_p per la reazione



è 0.174. Calcolare il peso molecolare apparente di una miscela all'equilibrio di N_2O_4 ed NO_2 formata per dissociazione di N_2O_4 puro a pressione totale di 1 atm a questa temperatura.

Soluzione:



Il numero totale di moli all'equilibrio è $1+\alpha$. La costante di equilibrio è:

$$K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = 0.174$$

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.174$$

$$\alpha = 0.204$$

La frazione molare di N_2O_4 risulta:

$$X_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0.661$$

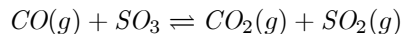
La frazione molare di NO_2 è:

$$X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0.339$$

Il peso molecolare apparente è:

$$(M_{N_2O_4})(X_{N_2O_4}) + (M_{NO_2})(X_{NO_2}) = (92.0)(0.661) + (46.0)(0.339) = 76.5$$

Exercise 70 Per la reazione:



risulta $\Delta H_{298}^\circ = -44.14 \text{ kcal}$ e $\Delta G_{298}^\circ = -44.72 \text{ kcal}$. Calcolare: a) ΔG_{398}° e b) $K_{p,398}$. Assumere $\Delta C_p = 0$ tra 298 e 398 °K

Soluzione: a)

$$\frac{\Delta G_{398}^\circ}{398} = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{298} - \int_{298}^{398} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

$$= \frac{-44.72}{298} + 44.14 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right) = -0.113 \text{ kcal}^\circ K^{-1}$$

$$\Delta G_{398}^\circ = -44.97 \text{ kcal}$$

b)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{0.113}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 10^{-3}} = 24.7$$

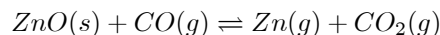
$$K_p = 5 \cdot 10^{24}$$

Exercise 71 A 298.15°K e 1.00 atm il ΔG per la conversione dello zolfo rombico in zolfo monoclinico è 18 cal mol^{-1} . Quale delle due fasi è stabile in queste condizioni?

Soluzione: La densità dello zolfo rombico è 1.96 g cm^{-3} , e quella dello zolfo monoclinico è 2.07 g cm^{-3} . Determinare la pressione minima per la quale si verifica l'inversione nella stabilità relativa delle due fasi alla temperatura di 298.15°K . La fase stabile nelle condizioni iniziali è lo zolfo rombico.

$$\begin{aligned} d(\Delta G) &= \Delta V dp \\ \Delta G_2 - \Delta G_1 &= \Delta V(p_2 - p_1) \\ 0 - 18\text{ cal mol}^{-1} &= \left(\frac{1}{2.07} - \frac{1}{1.96} \right) \text{cm}^3 \text{g}^{-1} 32.0\text{ g mol}^{-1} \cdot (P_2 - 1)\text{ atm} \frac{1\text{ cal}}{41.3\text{ cm}^3 \text{atm}} \\ p_2 &= 857.4\text{ atm} \end{aligned}$$

Exercise 72 L'ossido di zinco viene lasciato in contatto con monossido di carbonio, inizialmente puro, a 1300°K ed a pressione 1 atm fino a quando la reazione:

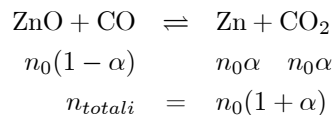


raggiunge l'equilibrio. La densità della miscela di gas è a questo punto 0.344 gl^{-1} . Determinare: a) il peso molecolare apparente del gas; b) la frazione di CO che reagisce con ZnO; c) la costante di equilibrio K_p della reazione.

Soluzione: a)

$$M = \frac{\rho RT}{p} = 0.344\text{ gl}^{-1} \frac{0.08206\text{ l atm}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}}{1\text{ atm}} 1300^\circ\text{K} = 36.7\text{ g mol}^{-1}$$

b)



Il peso totale del gas è:

$$\begin{aligned} w &= n_0[(1 - \alpha)28.01 + \alpha 65.37 + \alpha 44.01] \\ w &= n_0(28.1 + 81.37\alpha) \\ M &= \frac{w}{n_{totali}} = \frac{28.01 + 81.37\alpha}{1 + \alpha} = 36.7 \\ \alpha &= 0.194 \end{aligned}$$

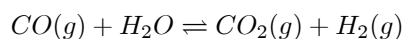
c)

$$\begin{aligned}
p_{\text{CO}_2} &= p_{\text{Zn}} = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)} p = 0.162 \text{ atm} \\
p_{\text{CO}} &= \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} P = 0.675 \text{ atm} \\
K_p &= \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{Zn}}}{p_{\text{CO}}} = 3.8910^{-2} \text{ atm}
\end{aligned}$$

Exercise 73 Date le seguenti energie libere standard di formazione a 25° C:

$$\begin{array}{cccc}
\text{CO}(g) & \text{CO}_2(g) & \text{H}_2\text{O}(g) & \text{H}_2\text{O}(liq) \\
-32.807 & -94.260 & -54.635 & -56.69 \text{ kcal mol}^{-1}
\end{array}$$

Determinare: a) il ΔG° e la costante di equilibrio K_p per la reazione



a 25° C; b) la tensione di vapore di H_2O a 25° C.

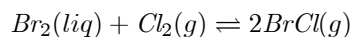
Soluzione: a)

$$\begin{aligned}
\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) &\rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \\
\Delta G_1^\circ &= -6.818 \text{ kcal} \\
\ln K_{p1} &= \frac{-\Delta G_1^\circ}{2.303RT} = \frac{6818}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 298.15} = 5.00 \\
K_{p1} &= 1.00 \cdot 10^5
\end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}
\text{H}_2\text{O}(liq) &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) \\
\Delta G_2^\circ &= 2.055 \text{ kcal} \\
\ln K_{p2} &= \frac{-2055}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 298.15} = -1.506 \\
P_{\text{H}_2\text{O}} &= K_{p2} = 3.12 \cdot 10^{-2} \text{ atm}
\end{aligned}$$

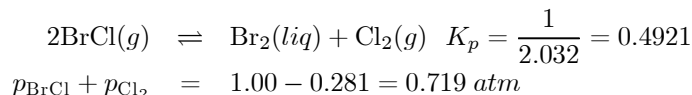
Exercise 74 Per la reazione



$K_p = 2.032$ a 25° C. La tensione di vapore di $\text{Br}_2(liq)$ a 25° C è 0.281 atm. $\text{BrCl}(g)$ puro viene inrodotta in un contenitore chiuso a volume variabile. La

pressione totale viene mantenuta costante a 1.00 atm e la temperatura a 25° C.
 a) Determinare la frazione del BrCl originariamente presente che è stato convertito in Br₂ e Cl₂ all'equilibrio. Assumere che i gas siano ideali e che Br₂(liq) è presente all'equilibrio. b) Br₂(liq) è presente all'equilibrio nelle condizioni enunciate?

Soluzione: a)



Siano n_0 le moli di BrCl presenti inizialmente. All'equilibrio:

Soluzione:

$$n_{\text{BrCl}} = n_0(1 - \alpha) \quad n_{\text{Cl}_2} = n_0 \frac{1}{2} \alpha$$

$$n_{\text{BrCl}} + n_{\text{Cl}_2} = n_0 \left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right)$$

$$p_{\text{BrCl}} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0 \left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right)} = 0.719 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0 \frac{1}{2} \alpha}{n_0 \left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right)} = 0.719 \text{ atm}$$

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{BrCl}}^2} = \frac{\frac{1}{2} \alpha \left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right)}{(1 - \alpha)^2 0.719} = 0.4921$$

$$0.604 \alpha^2 - 1.208 \alpha + 0.354 = 0$$

$$\alpha = 0.357$$

b) No. Se $\alpha = 0.357$, $p_{\text{Cl}_2} = 0.156$ atm ed in assenza di liquido anche $p_{\text{Br}_2} = 0.156$ atm. Non c'è condensazione a meno che p_{Br_2} non sia maggiore o uguale a 0.281 atm.

Richiami

L'energia interna U di un fluido è un differenziale esatto legato al volume ed all'entropia dall'*equazione fondamentale*

$$dU = TdS - pdV$$

Altre grandezze di stato sono l'entalpia H ,

$$H = U + pV$$

e l'energia libera

$$F = U - TS$$

Le equazioni della termodinamica si possono ricavare elaborando opportunamente l'equazione di stato

$$g(p, V) = T$$

e dalla sua estensione ad altri parametri fisici (p.e. campi elettrici ed magnetici e relative polarizzazioni e magnetizzazione).

Per un *gas perfetto*, fluido in cui la forza di interazione tra due particelle è nulla, l'energia U è funzione della sola temperatura

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

mentre l'equazione di stato si riduce a

$$pV = Nk_B T$$

con N numero di particelle e k_B costante di Boltzmann.

La I legge della TD stabilisce l'uguaglianza tra variazione di energia interna U e calore+lavoro+contributo particelle aggiunte

$$\Delta U = \Delta Q + L + \mu \Delta N$$

Il II principio implica che

$$\Delta Q \leq T \Delta S$$

dove l'uguaglianza sussiste solo per trasformazioni reversibili.

μ è il potenziale chimico.

I materiali sono caratterizzati dal *coefficiente di espansione*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

e dalla *compressibilità isotermica*

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

coefficiente di compressibilità isotermica

α è positivo per i gas, mentre per alcuni liquidi e solidi, quali l'acqua tra 0 e 3.98 °C o l'elio liquido tra 0 e 2.17 K, o il caucciù, può assumere valore negativo. Il coefficiente di compressibilità risulta invece sempre positivo.

Parametri importanti sono i calori specifici a volume e pressione costanti,

$$C_p = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_p, \quad C_V = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_V$$

Sia C_p che C_V sono grandezze di stato. In un gas perfetto C_V soddisfa la *legge di Dulong e Petit*, ovvero è indipendente dalla temperatura,

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B$$

L'interazione tra le particelle costituenti è all'origine del cambio di temperatura prodotto dall'espansione nel vuoto (*effetto Joule*)

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

Un parametro importante che misura l'abbassamento di temperatura di un gas che fluisce attraverso un setto poroso (*processo di laminazione*) è il *coefficiente di Joule-Thomson*

coefficiente di Joule-Thomson laminazione

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

C_P, C_V, α, χ_T e π_J sono legati tra loro dalle relazioni

$$C_P - C_V = \alpha (\pi_J + p) V = \frac{\alpha^2}{\chi_T} TV$$

16 Grandezze di stato e relazioni di Maxwell

Exercise 75 Si considerino tre grandezze x, y, z ciascuna delle quali sia esprimibile in funzione delle altre due. Dimostrare che sussistono le seguenti relazioni

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1 \quad (41)$$

e

$$\left. \frac{\frac{\partial x}{\partial y}}{\frac{\partial x}{\partial z}} \right|_z = \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \quad (42)$$

Solution 76 La (41) discende dall'annullarsi del determinante del sistema differenziale omogeneo

$$\begin{aligned} dx - \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy - \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz &= 0 \\ dy - \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx - \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz &= 0 \\ dz - \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy &= 0 \end{aligned}$$

mentre la (42) si ottiene dalla (41) sfruttando l'identità $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1$.

Exercise 77 Provare la seguente relazione per un fluido omogeneo

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \quad (43)$$

Solution 78 Esprimendo l'energia interna in funzione delle variabili indipendenti S e V si ottiene

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = TdS - pdV$$

Essendo dU un differenziale esatto deve risultare

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V$$

Exercise 79 Utilizzando i risultati dei precedenti due problemi provare le seguenti relazioni di Maxwell

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \\ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p &= - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \end{aligned} \quad (44)$$

16.1 Potenziale chimico

Exercise 80 Dimostrare l'equivalenza tra le seguenti espressioni del potenziale chimico μ_i della specie i -esima di un sistema a più componenti

$$\mu_i = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{N_j, U, V} = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{N_j, T, V}$$

17 Calori specifici e bilanci energetici

Exercise 81 Provare che per qualsiasi sostanza vale la relazione:

$$C_p - C_v = \left[p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right] \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Solution 82 Per definizione:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \\ &= \left. \frac{\partial U + \partial(pV)}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \end{aligned}$$

Ricordando l'esercizio 2 ed esprimendo l'energia interna in funzione di temperatura e pressione, ossia:

$$U(T, p) = U[T, p, V(T, p)]$$

si può scrivere:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p,$$

Exercise 83 Determinare il massimo lavoro ottenibile da un'espansione isoterma ed un'espansione adiabatica di due moli di N_2 a $25^\circ C$ da 10 l a 20 l. Si assuma comportamento ideale e che $C_v = \frac{5}{2} R$.

Solution 84 Il massimo lavoro si ottiene quando l'espansione è effettuata in condizioni di reversibilità. Per un'espansione isoterma:

$$L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [L = 822 \text{ cal}]$$

Per un'espansione adiabatica $dQ = 0$ e dal primo principio:

$$dU = -pdV,$$

che può essere riscritta nella forma:

$$nC_v dT = -nRT \frac{dV}{V}.$$

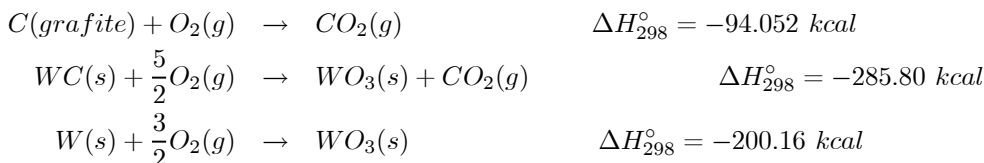
Separando le variabili ed integrando si ottiene:

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{2}{5} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad [T_2 = 266 \text{ }^\circ K]$$

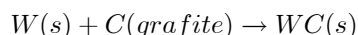
Il lavoro è, dunque:

$$L = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1), \quad [L = 717 \text{ cal}]$$

Exercise 85 Sulla base dei seguenti dati valutare l'entalpia di formazione del carburo di tungsteno, $WC_{(s)}$.



La reazione di formazione del carburo di tungsteno a partire dai reagenti:



può essere riguardata come somma delle reazioni 1), 3) e 2) scritta nel verso opposto, per cui la variazione di entalpia è immediatamente ricavata utilizzando la legge di Hess :

$$\Delta H_{298}^\circ = (-94.052 - 200.16 + 285.80) = -8.41 \text{ kcal}$$

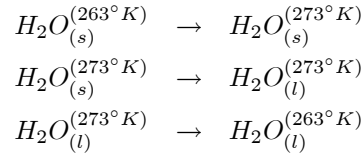
Exercise 86 Sulla base dei seguenti dati calcolare l'entalpia di fusione del ghiaccio in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $-10^\circ C$.⁹

$$\begin{aligned} \overline{C}_{pH_2O}(s) &= 9.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ K^{-1} \\ \overline{C}_{pH_2O}(l) &= 18.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ K^{-1} \\ \overline{\Delta H}_{fus}^{0^\circ C} &= 1435 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

⁹La barra sta ad indicare grandezze relative ad una grammolecola

Solution 87 Il processo di fusione a $-10^\circ C$ può essere schematizzato nel seguente modo:

Solution 88



e l'entalpia di fusione è quindi data dalla somma delle entalpie relative alle tre reazioni. Per quanto riguarda la prima e la terza reazione, non implicando passaggi di stato di aggregazione, il ΔH può essere calcolato integrando l'espressione del C_p :

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

che fornisce:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

L'entalpia di fusione è quindi data da:

$$\Delta H_{fus}^{263^\circ K} = \int_{263^\circ K}^{273^\circ K} C_{p(s)} dT + \Delta H_{fus}^{273^\circ C} + \int_{273^\circ K}^{263^\circ K} C_{p(l)} dT$$

da cui, ponendo $\Delta C_p = C_p(l) - C_p(s)$, si ha:

$$\Delta H_{fus}^{263^\circ K} = \Delta H_{fus}^{273^\circ C} + \int_{263^\circ K}^{273^\circ K} \Delta C_p dT = 1345 \text{ cal/mol}^{-1}$$

18 Compressibilità α e coefficienti di espansione χ_T e di Joule π_J

I sistemi condensati, liquidi e solidi, sono caratterizzati da diverse grandezze derivate, quali il *coefficiente di dilatazione termica isobara*

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (45)$$

coefficiente di dilatazione termica

ed il *coefficiente di compressibilità isoterma*

$$\chi_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad (46)$$

coefficiente di compressibilità isoterma

α è positivo per i gas, mentre per alcuni liquidi e solidi, quali l'acqua tra 0 e $3.98^\circ C$ o l'elio liquido tra 0 e $2.17 K$, o il caucciù, può assumere valore negativo. Il coefficiente di compressibilità risulta invece sempre positivo.

Un gas reale è condizionato dal grado di interazione tra le particelle costituenti. Questo è all'origine del cambio di temperatura prodotto dall'espansione nel vuoto (*effetto Joule*)

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

19 Laminazione e coefficiente di Joule-Thomson

$$\pi_{J-T}$$

Joule e Thomson per primi raffreddarono l'aria facendola fluire attraverso un setto poroso da un ambiente a pressione elevata ad un altro pressoché vuoto (*effetto Joule-Thomson*).

[width=0.5]Ex-Effetto-J-T.ps

Figure 9: Espansione di un gas attraverso un setto poroso (rappresentato dal rubinetto al centro). All'aumento di volume si accompagna un aumento dell'energia media di interazione tra le particelle, a discapito dell'energia cinetica. Il sistema passa così da una temperatura a monte T_0 ad una più bassa T_1 a valle.

Realizzarono così un *processo di laminazione* caratterizzato dalla assenza di scambio di calore con l'esterno (processo adiabatico) e dalla costanza dell'*entalpia*

$$U_0 + p_0 V_0 = U_1 + p_1 V_1$$

La variazione di temperatura associata a questo processo è descritta dal *coefficiente di Joule-Thomson* definito da

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T \quad (47)$$

D'altra parte

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + V + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Poiché in vista dell'Eq. (??)

$$dU = C_V (dT + \pi_J dV)$$

dove π_J sta per il *coefficiente di Joule*, abbiamo

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = C_V \pi_J \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

D'altronde $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\chi_T V$ con χ_T *modulo di compressibilità isoterma* (v. Eq. (46)), per cui

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = -C_V \pi_J \chi_T V$$

In conclusione

$$\pi_{J-T} = \frac{V}{C_p} (C_V \chi_T \pi_J + \chi_T p - 1) \quad (48)$$

Il coefficiente di Joule-Thomson è legato sia a quello di Joule π_J , dipendente dall'interazione tra gli atomi del gas, che alla compressibilità isotermica. Mentre π_J è sempre positivo per un gas di particelle che si attraggono tra loro, il coefficiente di Joule-Thomson può essere sia positivo che negativo (v. Fig. (??)). Quando π_{J-T} è positivo il gas si raffredda durante un'espansione. Per molti gas π_{J-T} è una funzione decrescente della temperatura che si annulla in corrispondenza della cosiddetta *temperatura di inversione*.

Exercise 89 *Un gas alla temperatura T_0 passa lentamente, attraverso un setto poroso, da un recipiente grande a un altro recipiente inizialmente vuoto. Entrambi i recipienti sono isolati termicamente. Durante il processo la pressione nel recipiente grande viene mantenuta costante. Trovare la temperatura del gas dopo che è passato nell'altro recipiente.*

Solution 90 *L'espansione del gas avviene nel vuoto. A differenza, però, del classico esperimento di Joule, la pressione nel primo recipiente (anche con l'ausilio del setto poroso) è mantenuta costante al valore p_1 . Siccome il sistema è termoisolato, il lavoro necessario per far uscire il gas dal primo recipiente è dato da $L = -p_1 V_1 = -\Delta U$ (negativo perché fatto sul gas). Siccome l'espansione è libera non c'è altro lavoro esterno. Si ha quindi*

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 \quad (49)$$

ovvero

$$U_2 = H_1$$

dove H è l'entalpia e gli indici 1 e 2 si riferiscono al gas nel primo e secondo recipiente, rispettivamente. I dati sono il numero di moli n , la pressione p_1 a cui è tenuto il primo recipiente, la temperatura T_1 iniziale del gas e, infine il volume V_2 del secondo recipiente. Conoscendo l'equazione di stato del gas, basta esprimere U_1 in funzione di (p_1, T_1) , U_2 in funzione di (V_2, T_2) e V_1 in funzione di (p_1, T_1) e sostituire nella (50) per ottenere un'equazione che lega la temperatura finale T_2 a quella iniziale T_1 , alla pressione p_1 a cui è mantenuto il processo e al volume V_2 del secondo recipiente. Ad esempio, per un gas perfetto a calori specifici costanti, $U_1 = C_V T_1$, $U_2 = C_V T_2$ (a meno di costanti additive) e $p_1 V_1 = nRT_1$. Quindi dalla (50) si ottiene

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) = nRT_1$$

Risolvendo per T_2 e ricordando la relazione di Mayer si vede che

$$T_2 = \gamma T_1$$

che è la temperatura richiesta. Siccome $\gamma = C_p/C_V > 1$, il gas ideale si riscalda in questo tipo di espansione nel vuoto. Per quello di Van der Waals si procede

in modo analogo, usando la relativa equazione di stato. Nel calcolo di U_2 si può usare direttamente questa equazione, mentre in quello di U_1 e p_1V_1 è necessario esprimere V_1 in funzione di p_1 e T_1 usando l'equazione di stato. La (50) va poi risolta rispetto a T_2 .

Exercise 91 Un gas ideale alla temperatura T_0 passa lentamente, attraverso un setto poroso, da un recipiente grande a un altro recipiente inizialmente vuoto. Entrambi i recipienti sono isolati termicamente. Durante il processo la pressione nel recipiente grande viene mantenuta costante. Trovare la temperatura del gas dopo che è passato nell'altro recipiente.

Solution 92 L'espansione del gas avviene nel vuoto. A differenza, però, del classico esperimento di Joule, la pressione nel primo recipiente (anche con l'ausilio del setto poroso) è mantenuta costante al valore p_1 . Siccome il sistema è termoisolato, il lavoro necessario per far uscire il gas dal primo recipiente è dato da $L = -p_1V_1 = -\Delta U$ (negativo perché fatto sul gas). Siccome l'espansione è libera non c'è altro lavoro esterno. Si ha quindi

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1V_1 \quad (50)$$

ovvero

$$U_2 = H_1$$

dove H è l'entalpia e gli indici 1 e 2 si riferiscono al gas nel primo e secondo recipiente, rispettivamente. I dati sono il numero di moli n , la pressione p_1 a cui è tenuto il primo recipiente, la temperatura T_1 iniziale del gas e, infine il volume V_2 del secondo recipiente. Conoscendo la equazione di stato del gas, basta esprimere U_1 in funzione di (p_1, T_1) , U_2 in funzione di (V_2, T_2) e V_1 in funzione di (p_1, T_1) e sostituire nella (50) per ottenere un'equazione che lega la temperatura finale T_2 a quella iniziale T_1 , alla pressione p_1 a cui è mantenuto il processo e al volume V_2 del secondo recipiente. Ad esempio, per un gas perfetto a calori specifici costanti, $U_1 = C_V T_1$, $U_2 = C_V T_2$ (a meno di costanti additive) e $p_1V_1 = nRT_1$. Quindi dalla (50) si ottiene

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) = nRT_1$$

Risolvendo per T_2 e ricordando la relazione di Mayer si vede che

$$T_2 = \gamma T_1$$

che è la temperatura richiesta. Siccome $\gamma = C_p/C_V > 1$, il gas ideale si riscalda in questo tipo di espansione nel vuoto.

Exercise 93 Provare la seguente relazione per il coefficiente di Joule

$$\pi_J = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p$$

Solution 94 Utilizzare le relazioni di Maxwell discusse nel 2° esercizio.

Exercise 95 Derivare la seguente espressione generale del coefficiente di Joule-Thomson generale:

$$\pi_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T$$

Solution 96 Per definizione:

$$\pi_{J-T} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

L'altra formulazione si ottiene partendo dal differenziale totale della funzione entalpia:

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT,$$

da cui, essendo il processo isoentalpico, si ottiene:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = -\frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = -\frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T,$$

dove è stata utilizzata la relazione:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Exercise 97 Dimostrare che tra i calori specifici, α e χ_T sussiste la seguente relazione

Solution 98

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\chi_T} \quad (51)$$

Exercise 99 Dimostrare che per un gas perfetto l'Eq. (51) si riduce alla relazione di Mayer

$$C_p - C_V = Nk_B \quad (52)$$

Exercise 100 Dimostrare che per un sistema bifasico in equilibrio, il calore specifico a volume costante e la compressibilità adiabatica χ_S sono legati dalla relazione

$$\frac{C_V}{\chi_S} = VT \left(\frac{dp}{dT} \right)^2$$

dove $\frac{dp}{dT}$ rappresenta la tangente alla curva di equilibrio sul diagramma di fase.

20 Materiali elettrici e magnetici

Situazioni analoghe si presentano per i dielettrici ed i materiali magnetici sottoposti ad un campo elettrico \mathbf{E} o magnetico \mathbf{B} . Equazioni di stato per materiali solidi polarizzati elettricamente,

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(T, p, \mathbf{E})$$

e per quelli magnetizzati

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(T, p, \mathbf{H}) \quad (53)$$

dove \mathbf{P} e \mathbf{M} rappresentano rispettivamente la polarizzazione e la magnetizzazione.

Per una sostanza paramagnetica *perfetta* la magnetizzazione dipende solo dal rapporto B/T ,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}\left(\frac{\mathbf{H}}{T}\right)$$

Per temperature sufficientemente basse molti materiali seguono la *legge di Curie* secondo cui la suscettività

$$M = M(H, T) \equiv \chi(H, T) H \quad (54)$$

varia con l'inverso di T

$$\chi = \frac{a}{T} \quad (55)$$

Poiché M contribuisce all'energia interna ($dU=VBdM$) il calore specifico del materiale è funzione di B e M. Si definiscono così i calori specifici a magnetizzazione e campo costanti

$$\begin{aligned} C_M &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_M \\ C_H &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_H - \mu_0 V H \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \end{aligned}$$

Exercise 101 *Introdurre gli equivalenti magnetici del coefficiente di dilatazione termica $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ e della compressibilità isotermica $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$*

Exercise 102 *Dalla corrispondenza $p, V \iff \mu_0 H, -VM$ discende*

$$\begin{aligned} \alpha_H &= \left. \frac{1}{M} \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H = \frac{1}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_H \\ \chi_T &= -\left. \frac{1}{M} \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = -\frac{1}{H} - \frac{1}{\chi} \left. \frac{\partial \chi}{\partial H} \right|_T \end{aligned} \quad (56)$$

Exercise 103 *Conoscendo la dipendenza della suscettività di un materiale magnetico da H e T, calcolare la differenza $C_H - C_M$*

Solution 104 *Dalla (51) discende*

$$C_H - C_M = -\frac{\alpha_H^2 TVM}{\chi_T} \quad (57)$$

Exercise 105 Utilizzando la corrispondenza $p, V \iff \mu_0 H, -VM$ dimostrare che

$$\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S = -\frac{HT}{C_H} \left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_H \quad (58)$$

21 Equazioni di stato

21.1 Equazione di stato di una stella

Per un insieme classico di N particelle identiche di massa m e contenute in un volume V assegnato, sussiste la seguente relazione,

$$\sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (59)$$

tra l'energia cinetica complessiva ed il *viriale* $-\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i$.

Exercise 106 Si consideri una stella sferica di massa M e raggio R . Immaginando di trattare la stella come un gas di particelle di massa m_p tenute insieme dalla forza di gravitazione in equilibrio alla temperatura T , calcolare quest'ultima in funzione di R ed M , utilizzando il teorema del viriale.

Solution 107 L'energia gravitazionale della stella è pari a $\gamma GM^2/R$, dove G è la costante di Newton e γ una costante dell'ordine di uno che dipende dalla distribuzione della materia. Dal teorema del viriale (v. Eq. (59)) discende che l'energia cinetica degli atomi costituenti la stella (prevalentemente idrogeno), è pari ad $1/2$ di quella gravitazionale, ovvero

$$\gamma \frac{GM^2}{2R} = \frac{3}{2} \frac{M}{m_p} k_B T$$

21.2 Deviazione dal comportamento dei gas perfetti

Il comportamento macroscopico dei fluidi riflette la presenza di forze di interazione tra i suoi costituenti microscopici. Storicamente un'importante equazione di stato che mette in risalto il ruolo di queste interazioni è quella di *van der Waals*,

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (60)$$

in cui i termini a/V^2 e b tengono rispettivamente conto della interazione attrattiva tra le particelle e della finitezza del volume occupato da ciascuna di esse.

Per un gas a bassa densità e lontano dal punto critico l'equazione di stato per una gram molecola può essere scritta nella forma introdotta da Kamerlingh-Omnes

$$\bar{p}\bar{V} = RTZ_c \quad (61)$$

dove il *fattore di compressione* Z_c , che misura la deviazione dalla legge dei gas perfetti, è definito da

$$Z_c = \frac{\bar{p}\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad (62)$$

con B,C ecc. dipendenti dalla temperatura. Molte proprietà possono essere discusse limitandoci a considerare il solo *coefficiente viriale* $B(T)$. A pressioni molto basse $Z_c = 1$ (limite gas perfetto) mentre ad alte pressioni $Z_c > 1$, in conseguenza del fatto che quando le particelle si avvicinano sufficientemente diventano dominanti le forze repulsive. Per condizioni di pressioni tali da rendere prevalenti le forze attrattive tra i costituenti risulta $Z_c < 1$. \bar{V} rappresenta il *volume molare*, mentre $R = N_A k_B = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ è la *costante universale dei gas*. Per un gas perfetto $B(T) = C(T) = \dots = 0$. A pressioni non molto elevate la serie può essere troncata al secondo termine, proporzionale a $B(T)$. La dipendenza dalla temperatura di $B(T)$ è qualitativamente simile per tutti i gas. Alla *temperatura di Boyle* T_B si annulla il primo coefficiente viriale $B(T_B) = 0$ ed il fluido si comporta da gas perfetto. Per l'elio $T_B = 22.64 \text{ K}$ mentre per l'aria $T_B = 346.8 \text{ K}$.

Exercise 108 *Dimostrare che il coefficiente del viriale $B(T)$ per un gas di particelle interagenti attraverso il potenziale $W(r)$ è dato da*

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 e^{-W(r)/k_B T} dW(r)$$

Exercise 109 *In molti casi l'interazione tra particelle non cariche è descritta dal potenziale di Lennard-Jones (6-12). Rifacendosi al precedente problema calcolare il coefficiente $B(T)$ per un potenziale di Lennard-Jones (v. Fig. (10))*

$$W_{L-J}(r) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

dove σ può essere interpretato come il diametro della molecola.

[width=0.5]Ex-Lennard-Jones.ps

Figure 10: Andamento del potenziale di Lennard-Jones in funzione del rapporto r/σ . Il minimo viene raggiunto per $r/\sigma = 2^{1/6}$.

Solution 110 *Esprimendo r in funzione di W_{L-J} si ha*

$$\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = \frac{1}{2} \begin{cases} 1 + \sqrt{1 + \frac{W}{D}} & r < 2^{1/6}\sigma \\ 1 - \sqrt{1 + \frac{W}{D}} & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

per cui

$$\begin{aligned} B(T) &= -\frac{2\pi N_A}{3} \alpha \sigma^3 \sqrt{2} \left(\int_{-1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x}}{\sqrt{1+\sqrt{1+x}}} dx + \int_0^{-1} \frac{e^{-\alpha x}}{\sqrt{1-\sqrt{1+x}}} dx \right) \\ &= -\frac{2\pi N_A}{3} \alpha \sigma^3 \sqrt{2} e^\alpha \left(\int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha x^2}}{\sqrt{1+x}} x dx + \int_0^1 \frac{e^{-\alpha x^2}}{\sqrt{1-x}} x dx \right) \end{aligned}$$

dove $\alpha = D/k_B T$.

21.3 Gas di van der Waals

Exercise 111 Confrontando l'Eq. (61) con (60) dimostrare che per un gas di van der Waals i coefficienti viriali sono dati da

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad C(T) = b^2$$

Exercise 112 Con riferimento all'esercizio di cui sopra discutere l'andamento di B al variare della temperatura. Dar ragione del fatto che B diventa positivo al di sopra di un certo valore di T , segnalando il passaggio dal prevalenza del potenziale attrattivo a quello repulsivo.

Exercise 113 Dimostrare che il fattore di compressione di un gas di van der Waals al punto critico è pari a $3/8$.

Exercise 114 Dimostrare che per un gas di van der Waals l'energia di interazione U_{int} tra le particelle è data da

$$U_{int} = \frac{a}{V} \tag{63}$$

energia di interazione tra particelle di un gas di van der Waals

Poiché questa energia è indipendente dalla temperatura, il calore specifico C_V coincide con quello di un gas perfetto.

Exercise 115 Dimostrare che una isoterma della Eq. (60) presenta un punto di flesso per i seguenti valori critici dei parametri di stato

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}; \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad V_c = 3b \tag{64}$$

mentre il fattore di compressione critico e le temperature di inversione T_{inv} e di Boyle sono rispettivamente uguali a

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \quad T_{inv} = 2T_B = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_c$$

Solution 116 Per T superiore alla temperatura critica T_c il gas non può condensare per elevata che sia la pressione. , mentre può essere liquefatto per $T_c < T < T_{inv} = \frac{27}{4} T_c$

Exercise 117 Il comportamento del CO_2 in fase gassosa può essere descritto dall'equazione di van der Waals:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

con $a = 3.6 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.0428 \text{ l/mol}$. Si determini il calore assorbito, il lavoro compiuto, la variazione di energia interna e la variazione di entalpia per l'espansione isoterma di una mole di gas da $P_1 = 100 \text{ atm}$ a $P_2 = 30 \text{ atm}$, sia per un'espansione condotta reversibilmente che per un'espansione irreversibile, condotta contro una pressione esterna di 30 atm .

Solution 118 a) espansione reversibile

$$dQ = dE + pdV = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + pdV$$

Essendo dS un differenziale esatto si ottiene:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} - p = a \frac{n^2}{V^2}$$

Per ottenere ΔU bisogna integrare tra volume iniziale e finale, questi ultimi ottenibili risolvendo l'equazione di van der Waals. Utilizzando il metodo iterativo si ottiene: $V_1 = 0.332 \text{ l}$ e $V_2 = 1.23 \text{ l}$. La variazione di energia interna è quindi:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV = - \left[\frac{an^2}{V} \right]_{V_1}^{V_2} = 7.916 \text{ l atm} = 191 \text{ cal/mol}$$

Per ottenere il lavoro svolto basta integrare l'espressione del lavoro di volume:

$$L = \int p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRt}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \right) dV = nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + \left[\frac{an^2}{V} \right]_{V_1}^{V_2}$$

[$L = 1119 \text{ cal/mol}$] Una volta noti ΔU e W , le variazioni di calore e di entalpia si ottengono dalle relazioni:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + L \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \end{aligned}$$

[$\Delta H = 280 \text{ cal/mol}$, $Q = 1310 \text{ cal/mol}$]

b) espansione irreversibile La variazione di energia interna è la stessa del caso precedente, dal momento che E è una funzione di stato. Per il calcolo del lavoro, la procedura è più semplice poiché si tratta di un'espansione contro una pressione costante:

$$L = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = 652 \text{ cal}.$$

Si osservi che il lavoro prodotto è in questo caso minore. Le variazioni di calore e di entalpia si calcolano come in precedenza.

Exercise 119 Calcolare il coefficiente di Joule π_J utilizzando l'equazione di stato. Esaminare in particolare il caso di un gas di van der Waals

Solution 120 L'equazione di stato

$$g(p, V) = RT$$

fornisce

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = R \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V \right)^{-1}$$

per cui

$$\pi_J = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = g \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V \right)^{-1} - p$$

Per un gas di van der Waals

$$g(p, V) = (V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right)$$

per cui

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_V = V - b$$

e

$$\pi_J = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = \frac{a}{V^2}$$

Exercise 121 Valutare il coefficiente di Joule-Thomson per un gas di Van der Waals e per un gas che ha equazione di stato:

$$V = n \frac{RT}{p} - \frac{na}{(RT)^2},$$

in termini di a , R , T e C_p . Esiste una temperatura di inversione in entrambi i casi?

Solution 122 Il coefficiente di Joule-Thomson, π_{JT} , può essere ottenuto dalla relazione:

$$\pi_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left(T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - V \right)$$

che nel caso di un gas di Van der Waals, per il quale l'espressione del volume può essere ottenuta sviluppando in serie di potenze di $\frac{1}{V}$ e poi di p , assume la forma:

$$\pi_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2} \right).$$

Nel secondo caso, invece, il coefficiente è dato da:

$$\pi_{J-T} = \frac{3na}{C_p R^2 T^2}$$

La temperatura di inversione, T_i , è la temperatura in corrispondenza della quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla, per cui nel caso di un gas di Van der Waals si ha:

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abp}{R^2T_i^2} = 0$$

da cui si deduce l'esistenza di due temperature di inversione, come usuale in un gas reale, le cui espressioni sono:

$$T_i = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 3ab^2p}}{bR}$$

Nel secondo caso, invece, dall'espressione del coefficiente, π_{J-T} , si evince immediatamente la non esistenza di una temperatura di inversione.

Exercise 123 Ricavare la compressibilità, il coefficiente di espansione, e quello di Joule per un gas di van der Waals

Exercise 124 Ricavare il coefficiente di Joule-Thomson per un gas di van der Waals e determinarne i valori critici della temperatura e della pressione.

Exercise 125 Determinare la curva di inversione di un gas di van der Waals, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson.

Exercise 126 Con riferimento all'equazione di stato di Dieterici determinare la curva di inversione, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla.

Solution 127 π_{J-T} si annulla quando $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$. Pertanto, su un piano $\theta - \phi$ la curva di inversione assume la forma $\phi(8 - \theta) = 4$, mentre su $\theta - \pi$ diventa $\pi = (8 - \theta) \exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta}\right)$ (v. Fig. (??) relativa ad un gas di azoto)

Exercise 128 Si consideri un fluido la cui equazione di stato si possa scrivere nella forma

$$pV = \alpha U(T, V)$$

con α una costante ed U l'energia interna. Quest'ultima e l'entropia si possono esprimere nella forma

$$\begin{aligned} U &= T \frac{\Phi(TV^\alpha)}{TV^\alpha} \\ S &= \Psi(TV^\alpha) \end{aligned}$$

Ricavare la relazione tra Φ e Ψ . In particolare, ricavare Φ, Ψ e α per un gas ideale monoatomico e per il corpo nero. Per quest'ultimo $U = \frac{4\sigma_S}{c} VT^4$ con σ_S la costante di Stefan-Boltzmann.

Solution 129 Si consideri la relazione differenziale

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \alpha \frac{U}{V} dV = T\Psi' d(TV^\alpha) - \alpha V^{-\alpha-1} \Phi dV \\ &= \alpha V^{-1} (V^\alpha T^2 \Psi' - V^{-\alpha} \Phi) dV + TV^\alpha \Psi' dT \end{aligned}$$

dove l'apice indica la derivata rispetto a $x = TV^\alpha$. Dovendo risultare

$$\alpha V^{-1} \frac{\partial}{\partial T} (V^\alpha T^2 \Psi' - V^{-\alpha} \Phi) = \frac{\partial}{\partial V} TV^\alpha \Psi'$$

si ha

$$x\Psi' = \Phi'$$

Per un gas ideale monoatomico

$$\alpha = \frac{2}{3}, U = \frac{\Phi(TV^{\frac{2}{3}})}{V^{\frac{2}{3}}} = \frac{3}{2} NRT, S = \Psi(TV^{\frac{2}{3}})$$

per cui

$$\Phi(x) = \frac{3}{2} NRx, \Psi(x) = \frac{3}{2} NR \log x + const$$

Pertanto

$$S = \frac{3}{2} NR \log TV^{\frac{2}{3}} + const$$

Per un corpo nero

$$\frac{4\sigma_S}{c} (V^{\frac{\alpha+1}{4}} T)^4 = \Phi(TV^\alpha)$$

per cui

$$\alpha = \frac{1}{3}, \Phi(x) = x^4, \Psi = \frac{4}{3} x^3 + const$$

Infine

$$S = \frac{4}{3} \frac{4\sigma_S}{c} T^3 V$$

Exercise 130 Partendo dall'esercizio precedente ottenere l'energia interna e l'entropia di un gas ideale di molecole biatomiche

Exercise 131 Calcolare l'energia interna e l'entropia di molecole triatomiche con i tre nuclei allineati e non.

Exercise 132 Determinare il coefficiente di compressibilità isotermica χ_T per un gas di van der Waals.

Exercise 133 Yang e Lee hanno proposto per alcuni sistemi l'equazione di stato¹⁰

¹⁰L. Couture, Ch. Chahine e R. Ziton, "Thermodynamique: cours, exercices et problèmes résolus", Dunod Université, Paris (1989)

equazione di stato di Yang e Lee

$$p = -\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{b} \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right)$$

Determinare (i) le coordinate del punto critico ed il fattore di compressione $Z_c = p_c V_c / RT_c$, (ii) l'equazione di stato ridotta (introducendo le variabili ridotte $\pi = p/p_c$, $\theta = T/T_c$, $\phi = V/V_c$), (iii) le relative isoterme confrontandole con quelle di van der Waals, (iv) la relazione che lega p a V lungo l'isoterma critica in prossimità del punto critico (v. Fig. (11))

Solution 134 (i) $V_c = 2b$; $T_c = \frac{a}{2Rb}$; $p_c = \frac{a}{2b^2}(2 \ln 2 - 1)$; $Z_c = 2 \ln 2 - 1 = 0.386$; (ii) $\pi + \frac{1}{Z_c \phi^2} = -\frac{2\theta}{Z_c} \ln \left(1 - \frac{1}{2\phi} \right)$; (iii) in prossimità del punto critico $p - p_c \approx (V - V_c)^3$

[width=0.5]Ex-Eq-rid.ps

Figure 11: Isotherme delle equazioni di stato ridotte di van der Waals (linee continue) e di Yang e Lee (linee tratteggiate).

Exercise 135 Risolvere il precedente esercizio per l'equazione di stato di Dieterici

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp \left(-\frac{a}{RTV} \right) \quad (65)$$

Solution 136 (a) $V_c = 2b$; $T_c = \frac{a}{4Rb}$; $p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}$; $Z_c = \frac{2}{e^2}$; (b) $\pi(2\phi - 1) = 2\frac{\theta}{Z_c} \exp \left(-\frac{2}{\theta\phi} \right)$

Exercise 137 Con riferimento all'equazione di stato di Dieterici (v. problema precedente) determinare la curva di inversione, ovvero la curva lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla.

Remark 138 π_{J-T} si annulla quando $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$. Pertanto, su un piano $\theta - \phi$ la curva di inversione assume la forma $\phi(8 - \theta) = 4$, mentre su $\theta - \pi$ diventa $\pi = (8 - \theta) \exp \left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta} \right)$ (v. Fig. (12) relativa ad un gas di azoto)

[width=0.5]Ex-curve-inv-rid.ps

Figure 12: Curva di inversione dell'azoto (a) desunta dall'equazione di stato di Dieterici e (b) da dati sperimentali.

Exercise 139 Come sopra per l'equazione di stato a 5 parametri di Beattie-Bridgeman

$$p = -\frac{A}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right) + \frac{RT}{V^2} \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) \left[1 + B \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right]$$

Exercise 140 Calcolare (i) i parametri critici, (ii) la temperatura di Boyle, (iii) quella di inversione e (iv) l'energia di interazione per un gas di ammoniaca, descritto come un gas di van der Waals di parametri $a = 4.170 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$; $b = 0.03707 \text{ L mol}^{-1}$ a 300 K il coefficiente di Joule-Thomson vale $\pi_T = 840 \text{ J mol}^{-1}$ e $C_V = 27.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

22 Variazioni di pressione e del potenziale di Gibbs

Exercise 141 Due moli di gas ideale a 330 K e 3.50 atm sono compresse isotermicamente fino a che l'entropia non diminuisce di 25 J/K . Si determini la pressione finale a cui è stato portato il gas e la variazione della funzione di Gibbs a seguito della compressione.

Solution 142

$$TdS = dU + pdV$$

Per un gas ideale l'energia interna non dipende dalla pressione, per cui per il processo in esame $dU = 0$ e pertanto:

$$TdS = pdV \quad dS = \frac{pdV}{T}$$

L'equazione può essere facilmente integrata lungo il cammino reversibile per il quale:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Pertanto:

$$\Delta S = \int_{3.50}^P \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -nR \frac{p_f}{p_i}$$

Si ottiene pertanto:

$$\frac{p_f}{p_i} = \exp\left(-\frac{\Delta S}{nR}\right)$$

da cui $p_f = 15.7 \text{ atm}$.

23 Equilibri di fase, calore latente e tensione di vapore

I potenziali chimici di due fasi in equilibrio debbono risultare uguali,

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$

Dal fatto che per le singole fasi

$$d\mu = -SdT + Vdp$$

ne segue per la variazione di p con T lungo una curva di coesistenza (equazione di Clapeyron)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (66) \quad \text{equazione di Clausius-Clapeyron}$$

dove ΔS e ΔV rappresentano le differenze tra le entropie ed i volumi molari delle due fasi.

Exercise 143 L'equazione di Clausius-Clapeyron si può usare per ottenere un'espressione approssimata per la pressione di un vapore in equilibrio con un solido (liquido) a una temperatura T in funzione del calore latente (per mole) di sublimazione (vaporizzazione)

Solution 144 Indicando con 1 la fase solida (liquida) e con 2 il vapore e trattando quest'ultimo come un gas perfetto si può porre $\Delta V \approx V_2 = RT/p$ e $\Delta S = L/T$ nella (66) ottenendo così

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \approx \frac{L}{RT^2}$$

Essendo L approssimativamente indipendente dalla temperatura si ha

$$p \approx p_0 \exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

con p_0 una costante dipendente dal solido. Il calore latente L rappresenta l'energia necessaria per dissociare una mole del solido (liquido) in singole molecole; per cui $L \gg RT$. Ne segue che p è una funzione rapidamente crescente di T .

Exercise 145 Volendo purificare un composto organico umido C in maniera da avere un contenuto di acqua inferiore a 10^{-5} % in moli si può ricorrere ad una solidificazione con successiva sublimazione sotto vuoto. Determinare la T a cui è possibile ottenere la purezza desiderata utilizzando i dati in tabella relativi al punto triplo (tr), all'evaporazione ed allo stato finale (f).

	composto	acqua
T_{ev}	269	373
T_{tr}	164	273
ΔH_{ev}	5.40	10.51
ΔH_f	1.90	1.44

Solution 146 Si tratta di una classica applicazione della equazione di Clausius e Clapeyron. Per risolvere il problema è necessario conoscere le tensioni di vapore del composto e dell'acqua, alla T data, per la transizione di fase solido \rightarrow vapore. L'equazione di CC integrata si esprime assume la forma (v. esercizio precedente):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Per utilizzare tale espressione per ricavare p_2 dalla T_2 è necessario conoscere almeno un'altra coppia di valori p, T , ed in principio sapere come varia l'entalpia di sublimazione (calore latente) ΔH al variare della temperatura. Trascurando quest'ultimo effetto, i dati in tabella ci permettono di valutare la pressione e la temperatura del punto triplo, che possono poi essere utilizzati per determinare le tensioni di vapore attraverso l'espressione precedente. Applicando la CC alla transizione di fase liquido gas si ottiene la pressione del punto triplo del composto C e dell'acqua: $p_{tr}(C) = 1.55 \cdot 10^{-3}$ e $p_{tr}(H_2O) = 5.55 \cdot 10^{-3}$ atm. Considerando poi il processo di sublimazione, la temperatura si ottiene risolvendo il seguente sistema di equazioni:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_C} = 10^{-7}$$

$$\ln p_{H_2O} = \ln p_{tr}(H_2O) - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}(H_2O)} \right]$$

$$\ln p_C = \ln p_{tr}(C) - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}(C)} \right]$$

Exercise 147 Lo zolfo può esistere in due forme cristalline ortorombica e monoclina. Sapendo che per la transizione: $S_o \rightarrow S_m$. $\Delta H = 77$ cal/mol a $0^\circ C$ e che la temperatura di transizione a $p=1$ atm è $95^\circ C$, determinare la variazione di energia interna per la transizione da ortorombico a monoclino a $0^\circ C$. Si assume che il calore specifico (per mole) delle due forme varia linearmente con T : $c_{port} = 4.12 + 4.710 \cdot 10^{-3} T$ $c_{pm} = 3.62 + 7.210 \cdot 10^{-3} T$

Solution 148 Per calcolare ΔG conviene utilizzare la relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$. Per determinare ΔS si parte dal fatto che a $T = 95^\circ C$ $\Delta G = 0$, da cui: $\Delta S(T = 95^\circ C) = \Delta H(T = 95^\circ C)/T$. ΔH a $T = 95^\circ C$ si ottiene dalla relazione:

$$\Delta H = \int_{273.15}^{368.15} \Delta c_p dT$$

$[\Delta H(T = 95^\circ C) = 106$ cal/mol]. Nota la variazione di entropia a $T = 95^\circ C$ si ricava la corrispondente a $T = 0^\circ C$:

$$\Delta S(T = 0^\circ C) = \Delta S(T = 95^\circ C) + \int_{368.15}^{273.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$[\Delta S(T = 0^\circ C) = 0.20$ cal/(K mol)], da cui si ottiene $\Delta G(T = 0^\circ C) = 23$ cal/mol.

Exercise 149 In un certo intervallo di temperatura intorno al punto di fusione, la tensione di vapore del bromuro di tantalio $TaBr_5$ solido e liquido è data dalle espressioni:

$$\log p_s = 12.571 - 5650 \frac{1}{T}$$

$$\log p_l = 8.171 - 3265 \frac{1}{T}$$

Calcolare la temperatura di fusione ed il calore di fusione.

Exercise 150 Zolfo rombico e monoclinico sono all'equilibrio a $P=1$ atm $T=368.5$ C. Calcolare la pressione necessaria perché le due forme siano in equilibrio a $T=380$ C sapendo che:

$T(C)$	S_m^0 (cal/mol)	S_r^0 (cal/mol)
298	7.82	7.62
350	8.74	8.51

e che $V_m - V_r = 0.4$ cc/mol.

24 Cambiamenti di fase

Exercise 151 La tensione di vapore del bromo liquido a 25 C è 213 mmHg e l'entalpia di evaporazione è 7685 cal/mol. Se l'entropia molare del bromo gassoso è 59.1 cal/K a 25 C e 1 atm, qual è S^0 per il bromo liquido a 25 C?

Solution 152 L'esercizio chiede di valutare la variazione di entropia per il passaggio da $Br_{2(g)}$ a $p = 1$ atm e $T = 25$ C a $Br_{2(l)}$ nelle stesse condizioni di T e p . Un conveniente cammino reversibile per valutare la variazione di S è il seguente: $Br_{2(g)} p = 1$ atm \rightarrow $Br_{2(g)} p = 213$ mmHg $Br_{2(g)} p = 213$ mmHg \rightarrow $Br_{2(l)} p = 213$ mmHg $Br_{2(l)} p = 213$ mmHg \rightarrow $Br_{2(l)} p = 1$ atm Per il primo processo, assumendo l'idealità del gas:

$$dS = -(\?) \frac{\partial V}{\partial V} dp = -\frac{nR}{p} dp$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 2.52 \text{ cal/K.}$$

Per il secondo processo trattandosi di una trasformazione all'equilibrio:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 0 \\ \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} \end{aligned}$$

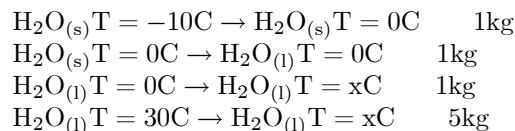
Considerando che il processo 2 è una liquefazione: $\Delta S = -\frac{\Delta H_{ev}}{T} = -25.8$ Il terzo processo è una compressione di un liquido e pertanto la variazione di entropia può ritenersi trascurabile.

Exercise 153 Un recipiente contenente 2 moli di benzene al suo punto di fusione, $T=5.5$ C, a pressione atmosferica è messo in contatto con un bagno di acqua e ghiaccio anch'esso a pressione atmosferica, fino a che una mole di benzene sia solidificata. Il calore di fusione del benzene è 30.3 cal/g. Calcolare la variazione di entropia dell'intero sistema.

25 Mescolamento

Exercise 154 In un recipiente isolato termicamente contenente 5 kg di H_2O a 30 C si introduce 1 kg di ghiaccio a -10 C, tutto il ghiaccio fonde. Determinare la variazione di entropia per il processo di mescolamento. ΔH_f ($T=0$ C) = 1434 cal/mol, $c_{p(s)}=8.7$ cal/(K mol) $c_{p(l)}=18$ cal/(K mol)

Solution 155 Il processo totale può essere schematizzato come segue:



Solution 156 Il bilancio termico per determinare la T finale è:

$$n_{(s)} [c_{p(s)}10 + 1434 + c_{p(l)}(T_x - 273)] + n_{(l)}c_{p(l)}(T_x - 303) = 0$$

$[T_x = 284 \text{ K}]$ Le variazioni di entropia sono poi determinate utilizzando le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \Delta S &= n \ln \frac{\Delta H}{T} \end{aligned}$$

per processi in cui si ha solo variazione di T e per transizioni di fase a T costante rispettivamente.

$$[\Delta S = 23 \text{ cal/K}]$$

26 Transizioni di fase

Exercise 157 Utilizzando il diagramma entropico dell'aria riportato in Fig. (a) calcolare la frazione di aria liquefatta per ciclo per un liquefattore di Linde funzionante tra $p_1 = 1 \text{ atm}$ e $p_2 = 100 \text{ atm}$; (b) tenendo conto che la densità dell'aria liquida è pari a $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$, calcolare il volume d'aria liquefatto per ora utilizzando un compressore da 10 kW .

Exercise 158 In Fig. (13) è riportato il diagramma di Mollier per l'acqua. In esso sono tracciate le isoterme e le isobare utilizzando come assi coordinati l'entropia e l'entalpia. In particolare è tracciata in neretto la curva di saturazione corrispondente alla frazione $x = 1$ di vapore, che tende a confondersi con l'isoterma critica dell'acqua ($T_c = 378 \text{ }^\circ\text{C}$) per $p \rightarrow p_c = 218 \text{ atm}$. Al di sotto di questa curva le isobare e le isoterme coincidono. Utilizzando questo diagramma ricavare il volume di 1 kg d'acqua per $p = 1 \text{ atm}$ e $T = 300 \text{ K}$

[width=0.5]Ex-Mollier.ps

Figure 13: Diagramma di Mollier dell'acqua. Le isoterme e le isobare sono tracciate sul piano H-S (entalpia-entropia).

Exercise 159 *Da misure sperimentali risulta che il $Fe - \alpha$ si trasforma in $Fe - \gamma$ a $906^\circ C$, per poi ritrasformarsi in $Fe - \alpha$ a $1400^\circ C$. Tra queste due temperature il calore specifico del $Fe - \gamma$ cresce linearmente da $0.160 \text{ cal grado}^{-1}$ a $0.169 \text{ cal grado}^{-1}$. Assumendo per il $Fe - \alpha$, supposto stabile tra 906 e $1400^\circ C$, un calore specifico pari a $0.185 \text{ cal grado}^{-1}$, calcolare il calore latente di ognuna delle due transizioni*

Exercise 160 *Il calore specifico di un metallo può essere ben rappresentato a bassa temperatura dalle formule*

$$\begin{aligned} C_s &= aT^3 \text{ stato sup erconduttore} \\ C_n &= bT^3 + \gamma T \text{ stato normale} \end{aligned}$$

Mostrare che queste formule conducono ai seguenti risultati:

(i) *la temperatura di transizione per campi magnetici nulli è data da*

$$T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{a-b}}$$

(ii) *il campo magnetico critico è dato da*

$$H_c = T_c \sqrt{2\pi\gamma} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right)$$

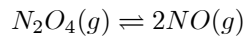
Exercise 161 *Lungo una isoterma critica ($T = T_c$) le variazioni di pressione e volume sono in genere legate da una relazione del tipo* *esponente critico*

$$p - p_c \sim |V - V_c|^\delta$$

dove δ è un esponente critico. Dimostrare che l'esponente critico δ per un gas di van der Waals è pari a 3.

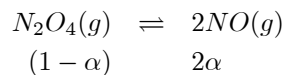
27 Energia libera ed equilibrio chimico

Exercise 162 *A $300^\circ K$ la costante di equilibrio K_p per la reazione*



è 0.174. Calcolare il peso molecolare apparente di una miscela all'equilibrio di N_2O_4 ed NO_2 formata per dissociazione di N_2O_4 puro a pressione totale di 1 atm a questa temperatura.

Solution 163



Il numero totale di moli all'equilibrio è $1+\alpha$. La costante di equilibrio è:

$$K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = 0.174$$

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.174$$

$$\alpha = 0.204$$

La frazione molare di N_2O_4 risulta:

$$X_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0.661$$

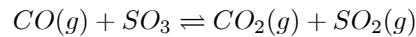
La frazione molare di NO_2 è:

$$X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0.339$$

Il peso molecolare apparente è:

$$(M_{N_2O_4})(X_{N_2O_4}) + (M_{NO_2})(X_{NO_2}) = (92.0)(0.661) + (46.0)(0.339) = 76.5$$

Exercise 164 Per la reazione:



risulta $\Delta H_{298}^\circ = -44.14 \text{ kcal}$ e $\Delta G_{298}^\circ = -44.72 \text{ kcal}$. Calcolare: a) ΔG_{398}° e b) $K_{p,398}$. Assumere $\Delta C_p = 0$ tra 298 e 398 °K

Solution 165 a)

$$\frac{\Delta G_{398}^\circ}{398} = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{298} - \int_{298}^{398} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

$$= \frac{-44.72}{298} + 44.14 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right) = -0.113 \text{ kcal}^\circ K^{-1}$$

$$\Delta G_{398}^\circ = -44.97 \text{ kcal}$$

b)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{0.113}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 10^{-3}} = 24.7$$

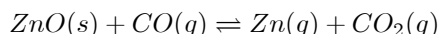
$$K_p = 5 \cdot 10^{24}$$

Exercise 166 A 298.15°K e 1.00 atm il ΔG per la conversione dello zolfo rombico in zolfo monoclinico è 18 cal mol^{-1} . Quale delle due fasi è stabile in queste condizioni?

Solution 167 La densità dello zolfo rombico è 1.96 g cm^{-3} , e quella dello zolfo monoclinico è 2.07 g cm^{-3} . Determinare la pressione minima per la quale si verifica l'inversione nella stabilità relativa delle due fasi alla temperatura di 298.15°K . La fase stabile nelle condizioni iniziali è lo zolfo rombico.

$$\begin{aligned}d(\Delta G) &= \Delta V dp \\ \Delta G_2 - \Delta G_1 &= \Delta V(p_2 - p_1) \\ 0 - 18\text{ cal mol}^{-1} &= \left(\frac{1}{2.07} - \frac{1}{1.96}\right)\text{ cm}^3\text{ g}^{-1} 32.0\text{ g mol}^{-1} \cdot (P_2 - 1)\text{ atm} \frac{1\text{ cal}}{41.3\text{ cm}^3\text{ atm}} \\ p_2 &= 857.4\text{ atm}\end{aligned}$$

Exercise 168 L'ossido di zinco viene lasciato in contatto con monossido di carbonio, inizialmente puro, a 1300°K ed a pressione 1 atm fino a quando la reazione:



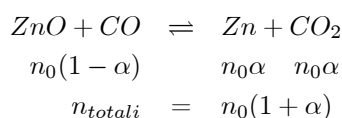
raggiunge l'equilibrio. La densità della miscela di gas è a questo punto 0.344 g l^{-1} . Determinare: a) il peso molecolare apparente del gas; b) la frazione di CO che reagisce con ZnO ; c) la costante di equilibrio K_p della reazione.

Solution 169 a)

$$M = \frac{\rho RT}{p} = 0.344\text{ g l}^{-1} \frac{0.08206\text{ l atm}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}}{1\text{ atm}} 1300^\circ\text{K} = 36.7\text{ g mol}^{-1}$$

b)

Solution 170



Il peso totale del gas è:

$$\begin{aligned}w &= n_0[(1 - \alpha)28.01 + \alpha 65.37 + \alpha 44.01] \\ w &= n_0(28.1 + 81.37\alpha) \\ M &= \frac{w}{n_{totali}} = \frac{28.01 + 81.37\alpha}{1 + \alpha} = 36.7 \\ \alpha &= 0.194\end{aligned}$$

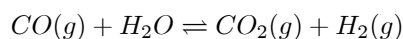
c)

$$\begin{aligned}
p_{CO_2} &= p_{Zn} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)}P = 0.162 \text{ atm} \\
p_{CO} &= \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}P = 0.675 \text{ atm} \\
K_p &= \frac{p_{CO_2}p_{Zn}}{p_{CO}} = 3.8910^{-2} \text{ atm}
\end{aligned}$$

Exercise 171 Date le seguenti energie libere standard di formazione a 25° C:

$$\begin{array}{cccc}
CO(g) & CO_2(g) & H_2O(g) & H_2O(liq) \\
-32.807 & -94.260 & -54.635 & -56.69 \text{ kcal mol}^{-1}
\end{array}$$

Determinare: a) il ΔG° e la costante di equilibrio K_p per la reazione



a 25° C; b) la tensione di vapore di H_2O a 25° C.

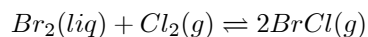
Solution 172 a)

$$\begin{aligned}
CO(g) + H_2O(g) &\rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \\
\Delta G_1^\circ &= -6.818 \text{ kcal} \\
\ln K_{p1} &= \frac{-\Delta G_1^\circ}{2.303RT} = \frac{6818}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 298.15} = 5.00 \\
K_{p1} &= 1.00 \cdot 10^5
\end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}
H_2O(liq) &\rightleftharpoons H_2O(g) \\
\Delta G_2^\circ &= 2.055 \text{ kcal} \\
\ln K_{p2} &= \frac{-2055}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 298.15} = -1.506 \\
P_{H_2O} &= K_{p2} = 3.12 \cdot 10^{-2} \text{ atm}
\end{aligned}$$

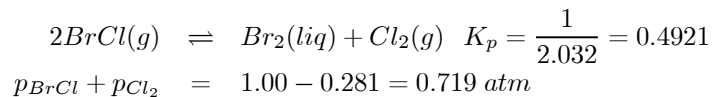
Exercise 173 Per la reazione



$K_p = 2.032$ a 25° C. La tensione di vapore di $Br_2(liq)$ a 25° C è 0.281 atm. $BrCl(g)$ puro viene inrodotta in un contenitore chiuso a volume variabile. La

pressione totale viene mantenuta costante a 1.00 atm e la temperatura a 25° C.
 a) Determinare la frazione del BrCl originariamente presente che è stato convertito in Br₂ e Cl₂ all'equilibrio. Assumere che i gas siano ideali e che Br₂(liq) è presente all'equilibrio. b) Br₂(liq) è presente all'equilibrio nelle condizioni enunciate?

Solution 174 a)



Siano n_0 le moli di BrCl presenti inizialmente. All'equilibrio:

Solution 175

$$n_{\text{BrCl}} = n_0(1 - \alpha)n_{\text{Cl}_2} = n_0\frac{1}{2}\alpha$$

$$n_{\text{BrCl}} + n_{\text{Cl}_2} = n_0\left(1 - \frac{1}{2}\alpha\right)$$

$$p_{\text{BrCl}} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0\left(1 - \frac{1}{2}\alpha\right)} = 0.719 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0\frac{1}{2}\alpha}{n_0\left(1 - \frac{1}{2}\alpha\right)} = 0.719 \text{ atm}$$

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{BrCl}}^2} = \frac{\frac{1}{2}\alpha\left(1 - \frac{1}{2}\alpha\right)}{(1 - \alpha)^2 \cdot 0.719} = 0.4921$$

$$0.604\alpha^2 - 1.208\alpha + 0.354 = 0$$

$$\alpha = 0.357$$

b) No. Se $\alpha = 0.357$, $p_{\text{Cl}_2} = 0.156 \text{ atm}$ ed in assenza di liquido anche $p_{\text{Br}_2} = 0.156 \text{ atm}$. Non c'è condensazione a meno che p_{Br_2} non sia maggiore o uguale a 0.281 atm.