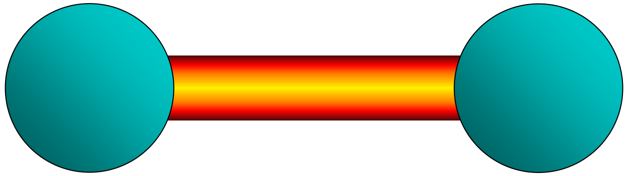
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO

FACOLTA' DI FARMACIA

Termodinamica

Statistica



C. A. Mattia

Oscillatore armonico

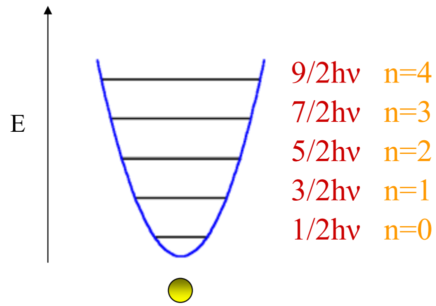
Particella di massa m soggetta a forza di richiamo proporzionale allo spostamento.

$F = ma$; $F = -fx$; $a = \partial^2x/\partial t^2$; $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f/m}$; $V(x) = \frac{1}{2}fx^2$

$q = kT/h\nu$

$\varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})h\nu$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT}$$



$\varepsilon_n = nh\nu$ $\varepsilon_0 = 0$

$$z = \frac{1}{e^{-h\nu/kT}}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Cristalli monoatomici

$C_V = 3R$ (Dulong e Petit)

Gli atomi in un cristallo non sono liberi di muoversi essendo soggetti a forze di repulsione e possono oscillare intorno alla posizione "fissa" nel reticolo. Un cristallo può essere descritto come un insieme di 3N oscillatori armonici monodimensionali.

$q = kT/h\nu$ $Q = q^{3N}$ $E = kT^2(\partial \ln Q/\partial T)_V$

$E = 3N_AkT = 3RT$ $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ $C_V = 3R$

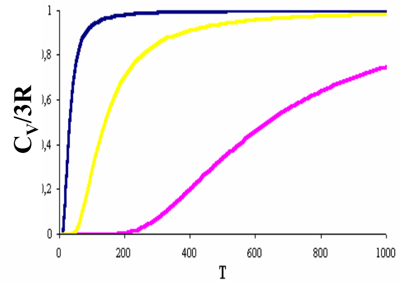
$\theta = h\nu/k$ **(temperatura di Einstein)**

$E = 3R\theta/(e^{\theta/T}-1)$ $C_V = 3R(\theta/T)^2e^{\theta/T}/(e^{\theta/T}-1)^2$

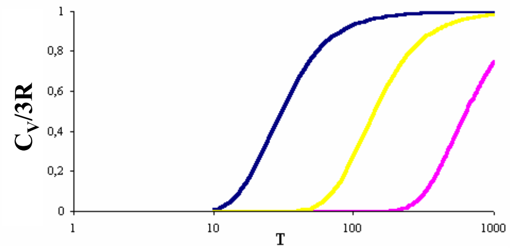
$T \rightarrow \infty \Rightarrow C_V \rightarrow 3R$ e $z \rightarrow q$

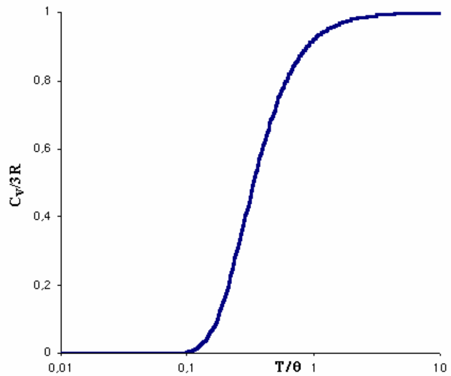
$T \rightarrow 0 \Rightarrow C_V \rightarrow 0$

Cristalli monoatomici

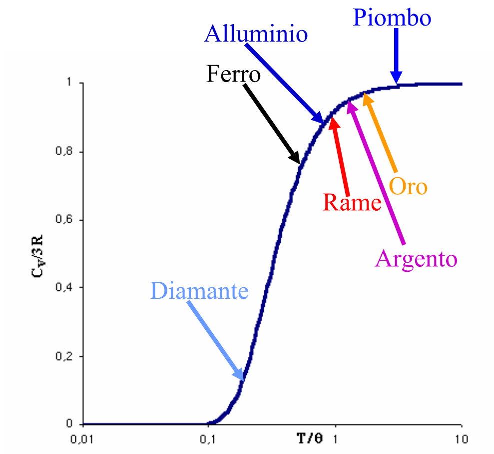


$$\frac{C_V}{3R} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^2}$$





Cristalli monoatomici



	Θ(K)	T_{amb}/Θ
Pb	90,3	3,3
Au	169	1,8
Ag	213	1,4
Cu	313	1,0
Al	389	0,8
Fe	417	0,7
C(diam)	1890	0,2

$$\theta = \frac{h\nu}{k} \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

Bosoni e fermioni

$$Z = \Sigma W_E e^{-E/kT} \qquad Z_{ind} = Z_{dist}/N! = \Sigma W_E/N!e^{-E/kT}$$

$$W = \Sigma W_i \qquad W_i = N!/\Pi n_{ij}! \qquad W_{ind} = W_{dist}/N!$$

E=6 N=3

600	060	006				3 B
510	501	150	105	051	015	6 BF
420	402	240	204	042	024	6 BF
411	141	114				3 B
330	303	033				3 B
321	312	231	213	132	123	6 BF
222						1 B

$W_D = 28 \qquad W_B = 7 \qquad W_F = 3 \qquad W_I = 4{,}7$

Bosoni e fermioni

E = 9 N =3

900 711 522 441 333 B

810 720 630 621 540 531 432 BF

$\mathbf{W_D = 55 \quad W_B = 12 \quad W_F = 7 \quad W_I = 9{,}2}$

E = 15 N =3

1500 1311 1122 933 771 744 663 555 B

1410 1320 1230 1221 1140 1130 1050 1041 1032

960 951 942 870 861 852 843 762 753 654 BF

$\mathbf{W_D = 136 \quad W_B = 27 \quad W_F = 19 \quad W_I = 22{,}7}$

Bosoni e fermioni

E = 3 N = 3

$W_D = 28 \qquad W_B = 7 \qquad W_F = 3 \qquad W_I = 4{,}7$

E = 9 N =3

$\mathbf{W_D = 55 \quad W_B = 12 \quad W_F = 7 \quad W_I = 9{,}2}$

E = 15 N =3

$\mathbf{W_D = 136 \quad W_B = 27 \quad W_F = 19 \quad W_I = 22{,}7}$

E = 1000 N =2

$\mathbf{W_D = 1001 \quad W_B = 501 \quad W_F = 500 \quad W_I = 500{,}5}$

$$\mathbf{W_B \geq W_I \geq W_F}$$

$$\mathbf{E \rightarrow \infty \Rightarrow W_B \rightarrow W_I \rightarrow W_F}$$

Gas monoatomico

Particella libera di muoversi (energia potenziale costante).

$\varepsilon_x = (n_x h/L_x)^2/8m$ $\Delta\varepsilon_x << 10^{-10}$ kT $z_x \equiv q_x$

$z = z_x z_y z_z$ $z = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}V$ $Z = z^N/N!$

$p = kT(\partial \ln Z/\partial V)_T = NkT(\partial \ln z/\partial V)_T = NkT/V$

$$pV = RT \qquad (N=N_A)$$

$$E = 3/2RT$$

$$C_V = 3/2R$$

Gas poliatomico

L' energia molecolare dipende da molti fattori e può essere, con buona approssimazione, considerata additiva.

$$\varepsilon = \varepsilon_{traslazionale} + \varepsilon_{rotazionale} + \varepsilon_{vibrazionale} + \varepsilon_{elettronica} + \varepsilon_{altri}$$

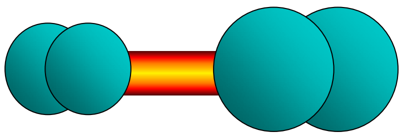
Ovvero la molecola è descritta mediante **gradi di libertà** indipendenti tra di loro. Pertanto la funzione di ripartizione è il prodotto delle funzioni di ripartizione dei singoli gradi di libertà.

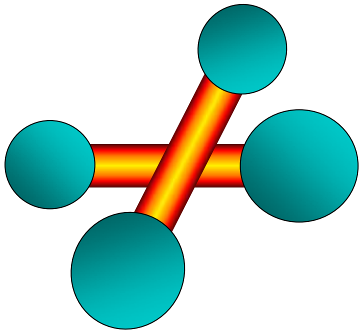
Il numero dei primi tre gradi di libertà può essere calcolato considerando che una molecola è formata da **n** particelle (atomi). Il numero di questi gradi è tre volte il numero di particelle (**3n**).

Gradi di libertà traslazionali	3	
Gradi di libertà rotazionali	3	(2)*
Gradi di libertà vibrazionali	3n-6	(3n-5)*

***molecole lineari**

Gas biatomico

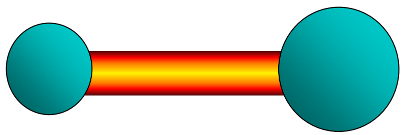


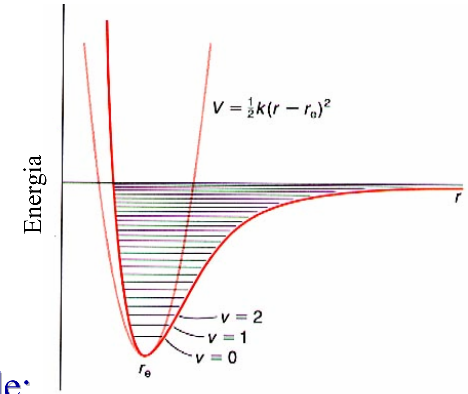


Una molecola biatomica possiede:

- 3 g.l. traslazionali — $z \equiv z_{monoatomico}$
- 1 g.l. vibrazionale — modello oscillatore armonico
- 2 g.l. rotazionali — modello rotatore rigido

Gas biatomico

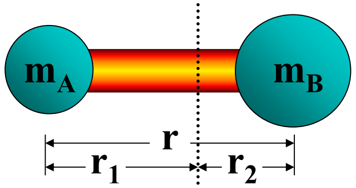




Una molecola biatomica possiede:

- 3 g.l. traslazionali — $z \equiv z_{monoatomico}$
- 1 g.l. vibrazionale — modello oscillatore armonico
- 2 g.l. rotazionali — modello rotatore rigido

Gas biatomico



$I = \Sigma m_i r_i^2$ $\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ $I = \mu r^2$

$E_J = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$ $\omega_J = 2J+1$

$\theta = h^2/8\pi^2 kI$

$z_R \equiv q_R = T/\sigma\theta$ **lineare**

$z_R \equiv q_R = \pi^{1/2}T^{3/2}/\sigma(\theta_A\theta_B\theta_C)^{1/2}$ **non lineare**

$I_A > I_B = I_C$ **oblata** $I_A < I_B = I_C$ **prolata**

σ è il numero di volte che la molecola si ricopre per rotazione completa (**numero di simmetria**)

Gas poliatomico

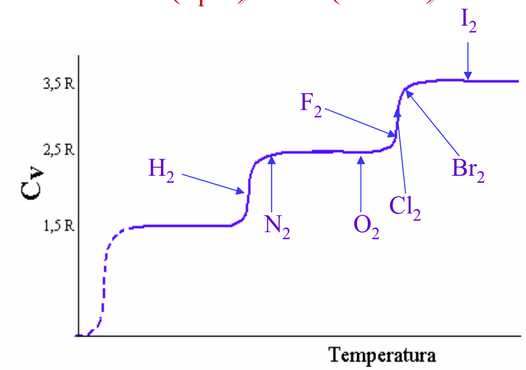
$E = E_{Tr} + E_V + E_R \ (+ E_{Altri})$

$E = 3/2RT + \Sigma R\theta_i/(e^{\theta_i/T}-1) + 3/2RT$ (i=1,..,3n-6) non lineare

$E = 3/2RT + \Sigma R\theta_i/(e^{\theta_i/T}-1) + RT$ (i=1,..,3n-5) lineare

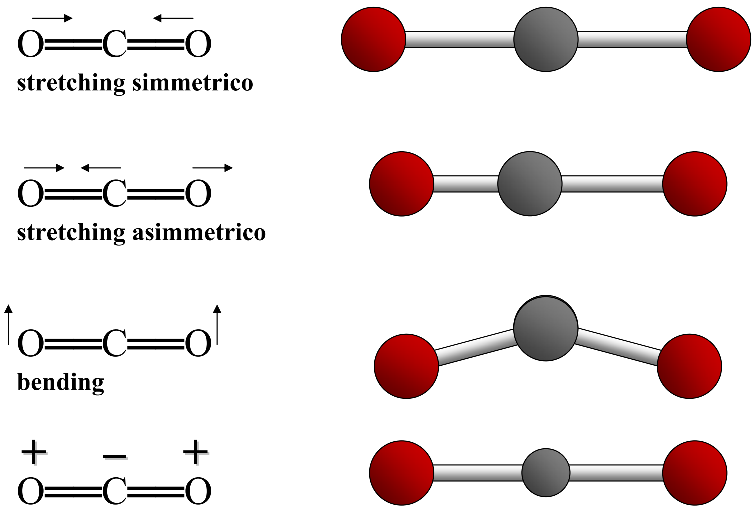
$C_V = 3/2R + \Sigma R(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}/(e^{\theta_i/T}-1)^2 + 3/2R$

$C_V = 3/2R + \Sigma R(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}/(e^{\theta_i/T}-1)^2 + R$



Stretching e bending

CO_2 n = 3 lineare 3g.l.$_{Tr}$ 2g.l.$_R$ (σ = 2) 4g.l.$_V$



Capacità termica

CO_2 n = 3 lineare 3g.l.$_{Tr}$ 2g.l.$_R$ (σ = 2) 4g.l.$_V$

$C_V(max) = (3/2+2/2+4)R = 6{,}5R$

H_2O n = 3 non lin. 3g.l.$_{Tr}$ 3g.l.$_R$ (σ = 2) 3g.l.$_V$

$C_V(max) = (3/2+3/2+3)R = 6R$

CH_4 n = 5 non lin. 3g.l.$_{Tr}$ 3g.l.$_R$ (σ = 12) 9g.l.$_V$

$C_V(max) = (3/2+3/2+9)R = 12R$

C_6H_6 n = 12 non lin. 3g.l.$_{Tr}$ 3g.l.$_R$ (σ = 12) 30g.l.$_V$

$C_V(max) = (3/2+3/2+30)R = 33R$

C_2H_6 n = 8 non lin. 3g.l.$_{Tr}$ 3g.l.$_R$ (σ = 6) 18g.l.$_V$

$C_V(max) = (3/2+3/2+18)R = 21R$

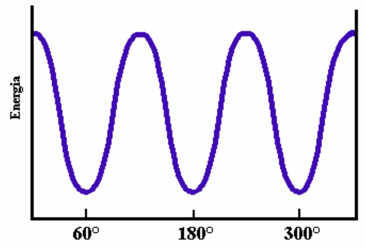
NH_3 n = 4 non lin. 3g.l.$_{Tr}$ 3g.l.$_R$ (σ = 3) 6g.l.$_V$

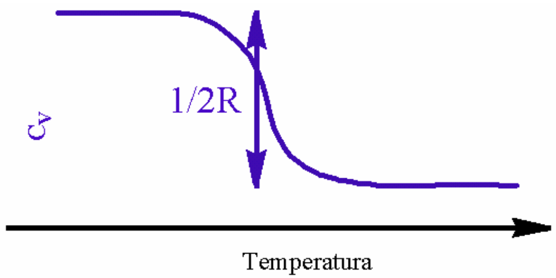
$C_V(max) = (3/2+3/2+6)R = 9R$

Capacità termica

C_2H_6 $n = 8$ non lin. $3g.l._{Tr}$ $3g.l._R$ $(\sigma = 6)$ $18g.l._V$

$C_V(max) = (3/2+3/2+18)R = 21R$ $(20,5R)$





Un grado di libertà vibrazionale si trasforma in un grado di libertà rotazionale (rotazione interna attorno al legame C-C).

Per NH_3 la "vibrazione dell'azoto" si trasforma in libera traslazione (effetto ombrello).

Equilibrio chimico

$$Z = 1/N!(z_{Tr}z_Rz_Vz_A)^N$$

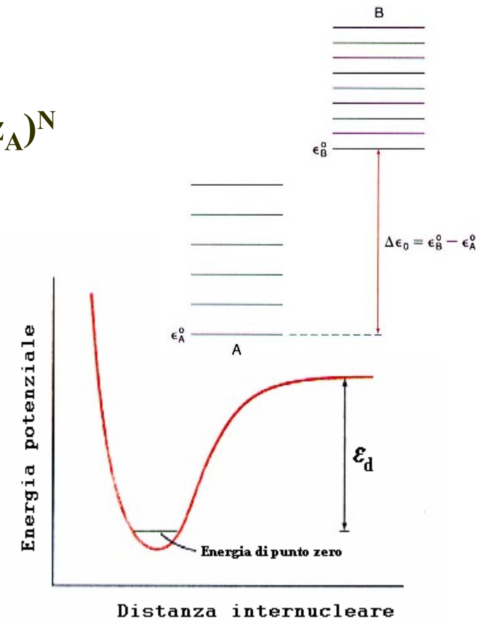
$$Z = 1/N!(z_{Tr})^N(z_R)^N(z_V)^N(z_A)^N$$

$$Z = Z_{Tr}Z_RZ_VZ_A$$

$$Z_{AB} = Z_AZ_B$$

$$\check{z} = z \bullet z^*$$

$$z^* = e^{-(-\varepsilon_d/kT)}$$



Potenziale chimico

$$\mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right)_{S,V,...} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j}\right)_{S,p,...} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial N_j}\right)_{T,V,...} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p,...}$$

$$dE = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\mu_i = kTln(z_i/N_i)$$

Potenziale chimico

$$A = -kTlnZ = -kTln\Pi(z_i^{N_i}/N_i!)$$

$$\mu_i = kTln(z_i/N_i)$$

$$n_AA + n_BB \leftrightarrows n_CC + n_DD$$

$$dA = -SdT - pdV + \Sigma n_i\mu_i d\lambda \qquad (dN_i = n_i d\lambda)$$

$$A \rightarrow minimo \Rightarrow \Sigma n_i\mu_i = 0$$

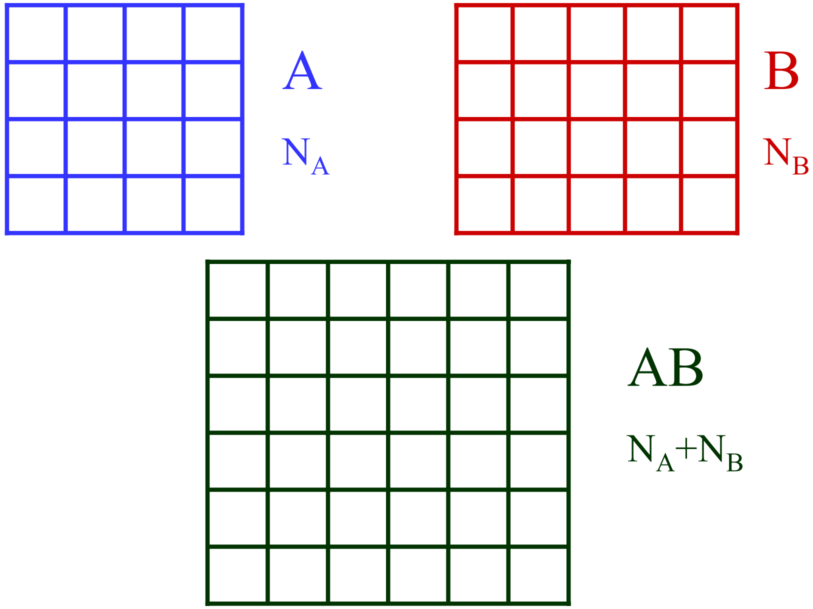
$$z = z_{tras}z_{int} = \varphi(T) \bullet V \bullet \psi(T) = f(T) \bullet V$$

$$z_{tras} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \bullet V \qquad z_{vibr} = 1/e^{-\theta/T}$$

$$z_{rot} = \pi^{1/2}T^{3/2}/\sigma(\theta_A\theta_B\theta_C)^{1/2}$$

$$\frac{N_C^{n_C}N_D^{n_D}}{N_A^{n_A}N_B^{n_B}} = \frac{z_C^{n_C}z_D^{n_D}}{z_A^{n_A}z_B^{n_B}} \Rightarrow \frac{\left(\frac{N_C}{V}\right)^{n_C}\left(\frac{N_D}{V}\right)^{n_D}}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^{n_A}\left(\frac{N_B}{V}\right)^{n_B}} = \frac{\left(\frac{z_C}{V}\right)^{n_C}\left(\frac{z_D}{V}\right)^{n_D}}{\left(\frac{z_A}{V}\right)^{n_A}\left(\frac{z_B}{V}\right)^{n_B}} = K_{eq}(T)$$

Liquidi



Entropia mescolamento

$$\Delta S_m = S_{AB}-(S_A+S_B)$$

L'entropia di una specie è data dall'entropia intrinseca della specie e dall'entropia di posizionamento.

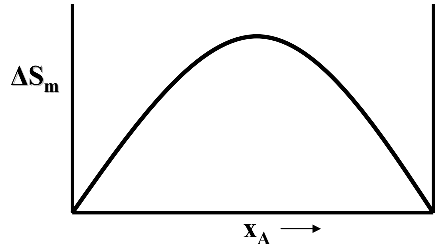
$$S_i = \mathbb{S}_i + k\ln N_{celle}! \qquad (\mathbb{S}_{ij} = \mathbb{S}_i + \mathbb{S}_j)$$

$$\Delta S_m = \mathbb{S}_A + \mathbb{S}_B + k\ln(N_A+N_B)! - \mathbb{S}_A - k\ln N_A! - \mathbb{S}_B - k\ln N_B!$$

$$\Delta S_m = k[(N_A+N_B)\ln(N_A+N_B)-(N_A+N_B)-N_A\ln N_A-N_A-N_B\ln N_B-N_B]$$

$$\Delta S_m = -k[N_A\ln(N_A/(N_A+N_B))+N_B\ln(N_B/(N_A+N_B))]$$

$$\mathbf{\Delta S_m = -R(n_A\ln x_A+n_B\ln x_B)}$$



Soluzioni regolari

$$\Delta V_m = 0$$

N_A = numero molecole A

N_B = numero molecole B $\qquad N = N_A+N_B$

z = numero primi vicini (numero di coordinazione)

N_{AA} = numero coppie primi vicini A-A

N_{BB} = numero coppie primi vicini B-B

N_{AB} = numero coppie primi vicini A-B (= N_{BA})

w_{AA} = potenziale medio interazione A-A

w_{BB} = potenziale medio interazione B-B

w_{AB} = potenziale medio interazione A-B (= w_{BA})

$w = w_{AB}-½(w_{AA}+w_{BB})$ = potenziale medio di mescolamento

Energia di mescolamento

numero totali interazioni = $N(N-1)/2 \sim ½N^2$ (a)

numero totali interazioni A-B = N_AN_B (b)

probabilità interazioni A-B = $2N_AN_B/N^2$ (c=b/a)

numero coppie primi vicini = $½zN$ (d)

$N_{AB} = zN_AN_B/N$ (e=cd)

$zN_A = N_{AB}+2N_{AA}$ $\qquad N_{AA}-½zN_A = -½N_{AB}$

$zN_B = N_{AB}+2N_{BB}$ $\qquad N_{BB}-½zN_B = -½N_{AB}$

$\Delta E_{AB} = E_{AB}-E_A-E_B = N_{AA}w_{AA}+N_{BB}w_{BB}+N_{AB}w_{AB}-½zN_Aw_{AA}-½zN_Bw_{BB}$

$\Delta E_{AB} = N_{AB}w_{AB}-½N_{AB}w_{AA}-½N_{AB}w_{BB} = N_{AB}w = zN_AN_B/Nw$

$$\Delta E_{AB} = \mathcal{N}wzx_Ax_B \equiv \Delta H_{AB} \quad (\Delta V_{AB} = 0)$$

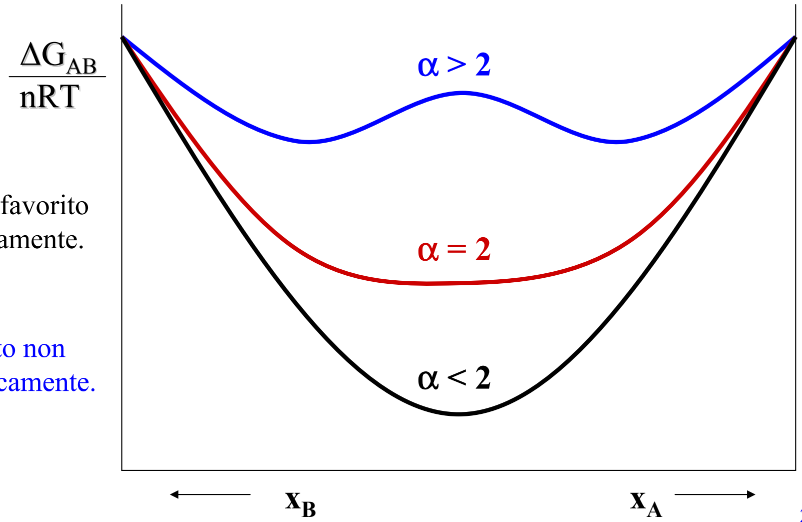
Energia libera di mescolamento

$\Delta G_{AB}/nRT = \mathcal{N}zwx_Ax_B/\mathcal{N}kT + RT/RT(n_A/n\ln x_A + n_B/n\ln x_B)$

$\Delta G_{AB}/nRT = \alpha x_A x_B + x_A\ln x_A + x_B\ln x_B$ $\alpha = zw/kT$

$\alpha < 0$
mescolamento favorito anche entalpicamente.

$\alpha > 0$
mescolamento non favorito entalpicamente.



Tensione di vapore

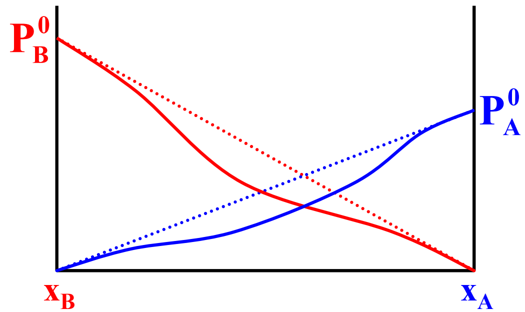
$$\Delta G_{AB}/nRT = \alpha x_A x_B + x_A\ln x_A + x_B\ln x_B$$

$\alpha = zw/kT$ $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_k}$

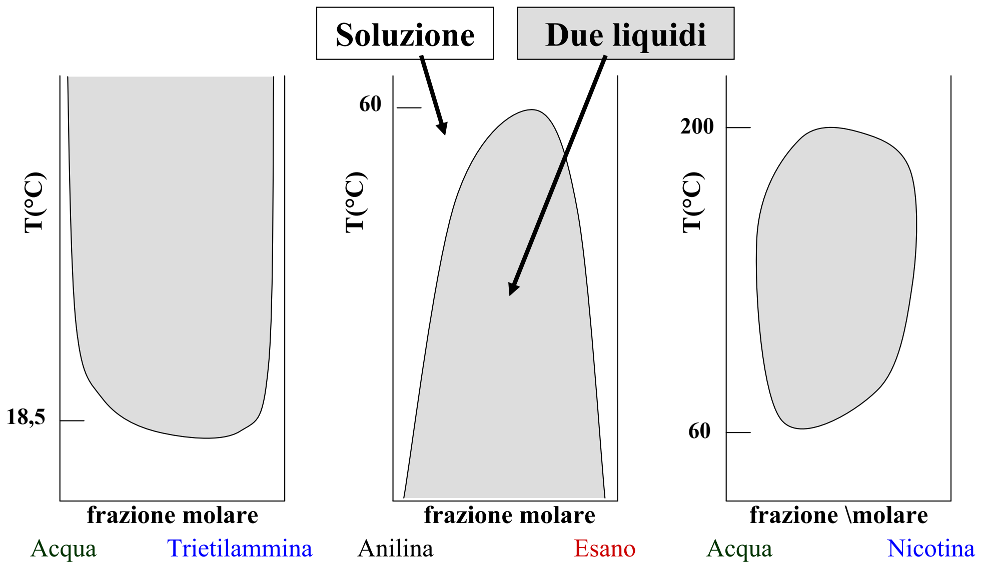
$\mu_A = \mu°_A + RT(\ln x_A + \alpha x_B^2) \quad = \mu°_A + RT\ln a_A$

$a_i = \gamma_i x_i$ $\gamma_i = \exp(\alpha x_j^2)$

$P_A = P°_A x_A \exp(\alpha x_B^2)$ $P_B = P°_B x_B \exp(\alpha x_A^2)$



Lacuna di miscibilità



$(CH_3CH_2)_3N$ $C_6H_5NH_2$ $CH_3(CH_2)_4CH_3$ $C_5H_5NC_4H_7NCH_3$