

Termodinamica delle miscele

Principi di Ingegneria Chimica Ambientale

Proprietà parziali molari

Se M è una proprietà termodinamica (ad esempio il volume, l'entalpia, l'entropia, l'en. di Gibbs) molare della soluzione, allora

➤ se $x_i = n_i/n$ è la frazione molare della specie i -esima

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i$$

\overline{M}_i è la proprietà (ad esempio il volume, l'entalpia, l'entropia, l'en. di Gibbs) parziale molare della specie.

Rappresenta la proprietà della specie quando si trova nella miscela, e può essere diversa dalla rispettiva proprietà molare della specie pura

Proprietà parziali molari

es. miscela liquida di acqua (a) e alcol etilico (b) al 60% di etanolo

$$V = x_a \bar{V}_a + x_b \bar{V}_b$$

Il volume molare dell'acqua a 25°C vale $V_a = 57.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Il volume parziale molare dell'acqua nella miscela a 25°C e $x_a = 0.4$ vale $\bar{V}_a = 57.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Il volume molare dell'alcol a 25°C vale $V_b = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Il volume parziale molare dell'alcol nella miscela a 25°C e $x_b = 0.6$ vale $\bar{V}_b = 16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Se si vogliono ottenere 3 m^3 di soluzione bisogna mescolare 2.548 m^3 di etanolo e 0.528 m^3 di acqua

La somma dei due volumi è maggiore del volume della soluzione

Le miscele di gas ideali

➤ Teorema di Gibbs

Tutte le proprietà parziali molari (ad eccezione del volume) di una specie in una miscela di gas ideali sono uguali alle proprietà corrispondenti della stessa specie nello stato di gas ideale alla stessa temperatura della miscela ma ad una pressione pari alla pressione parziale della specie in miscela

$$\bar{M}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = M_i^{\text{ig}}(T, p_i) \quad \text{se } M \neq V$$

$$\bar{V}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = V_i^{\text{ig}}(T, P)$$

Questo significa che, per le proprietà che non variano con la pressione

$$\bar{H}_i^{\text{igm}}(T, y) = H_i^{\text{ig}}(T) \quad \bar{U}_i^{\text{igm}}(T, y) = U_i^{\text{ig}}(T) \quad \bar{C}_{p_i}^{\text{igm}}(T, y) = C_{p_i}^{\text{ig}}(T)$$

Le miscele di gas ideali

➤ Teorema di Gibbs

$$\bar{M}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = M_i^{\text{ig}}(T, p_i) \quad \text{se } M \neq V$$

$$\bar{V}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = V_i^{\text{ig}}(T, P)$$

per entropia ed energia libera di Gibbs

Entropia $S_i^{\text{ig}}(T, p_i) = S_i^{\text{ig}}(T, P) - R \ln(y_i) \Rightarrow \bar{S}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = S_i^{\text{ig}}(T, P) - R \ln(y_i)$

En. Libera $\bar{G}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = \bar{H}_i^{\text{igm}}(T, y) - T\bar{S}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = H_i^{\text{ig}}(T) - TS_i^{\text{ig}}(T, P) + TR \ln(y_i)$
 $= G_i^{\text{ig}}(T, P) + TR \ln(y_i)$

$$dG_i^{\text{ig}} = V_i^{\text{ig}}dP - S_i^{\text{ig}}dT \Rightarrow (\text{se } T = \text{cost}) \Rightarrow dG_i^{\text{ig}} = RTd \ln P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow G_i^{\text{ig}}(T, P) = RT \ln P + \Gamma_i(T)$$

$$\bar{G}_i^{\text{igm}}(T, P, y) \equiv \mu_i^{\text{igm}}(T, P, y) = \Gamma_i(T) + TR \ln(p_i)$$

Le proprietà parziali molari si esprimono in funzione delle proprietà delle specie pure e delle frazioni molari: $\bar{M}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = M_i(T, P) + \mathfrak{S}(T, y_i)$

Le miscele ideali

- Rappresentano un modello di comportamento con il quale confrontare il comportamento delle miscele reali
- Si estendono i risultati ottenuti per le soluzioni di gas ideali alle soluzioni di gas reali, di liquidi e di solidi

$$\begin{array}{lcl}
 \bar{S}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = S_i^{\text{ig}}(T, P) - R \ln(y_i) & \Longrightarrow & \bar{S}_i^{\text{id}}(T, P, x) = S_i(T, P) - R \ln(x_i) \\
 \bar{G}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = G_i^{\text{ig}}(T, P) + TR \ln(y_i) & \Longrightarrow & \bar{G}_i^{\text{id}}(T, P, x) = G_i(T, P) + TR \ln(x_i) \\
 \bar{V}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = V_i^{\text{ig}}(T, P) & \Longrightarrow & \bar{V}_i^{\text{id}}(T, P, x) = V_i(T, P) \\
 \bar{H}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = H_i^{\text{ig}}(T) & \Longrightarrow & \bar{H}_i^{\text{id}}(T, P, x) = H_i(T, P)
 \end{array}$$

$$\bar{M}_i^{\text{id}}(T, P, x) = \underbrace{M_i(T, P)}_{\text{proprietà}} + \tilde{\mathcal{Z}}(T, x_i)$$

La proprietà è valutata nello stesso stato fisico (gas, liquido o solido) della miscela

Le miscele ideali

➤ Le proprietà parziali molari si esprimono in funzione delle proprietà delle specie pure e delle frazioni molari:

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i$$

$$S^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i S_i(T,P) - R \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$G^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i G_i(T,P) - RT \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$V^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i V_i(T,P)$$

$$H^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i H_i(T,P)$$

➤ Molte soluzioni liquide di interesse pratico, specialmente se diluite, possono essere con buona approssimazione considerate miscele ideali

➤ Anche soluzioni di sostanze simili (ad es. idrocarburi) formano solitamente miscele ideali

➤ Soluzioni di sostanze molto diverse (ad es. acqua e olio) non formano miscele ideali, e a volte non formano per niente miscele