

# Termodinamica delle miscele

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

Consideriamo un sistema costituito da  $N$  specie chimiche

regola delle fasi di Gibbs:

$$F = 2 - \Pi + N$$

$F$  = gradi di libertà

$\Pi$  = n° di fasi

$N$  = componenti del sistema

Se la fase è unica, i gradi di libertà sono pari a

$$2 + (N - 1)$$

tipicamente, temperatura, pressione e  $(N - 1)$  frazioni molari

Consideriamo una proprietà  $M$  (molare) funzione di temperatura, pressione e composizione. Sia  $n$  il numero di moli totali

$$nM = nM(P, T, n_i)$$

$$d(nM) = \left( \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_i \left( \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i$$

Variazione della  
proprietà con la  
pressione

mantenendo costanti  
composizione e  
temperatura

Variazione della  
proprietà con la  
temperatura

mantenendo costanti  
composizione e  
pressio e

Consideriamo una proprietà  $M$  (molare) funzione di temperatura, pressione e composizione. Sia  $n$  il numero di moli totali

$$d(nM) = \left( \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_i \left( \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i$$

$$\overline{M}_i = \left[ \frac{\partial nM}{\partial n_i} \right]_{P,n_j}$$

Proprietà parziale molare: rappresenta la proprietà della specie “i” quando si trova in una soluzione

# 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  $3 \text{ m}^3$  di soluzione bisogna mescolare  $2.548 \text{ m}^3$  di etanolo e  $0.528 \text{ m}^3$  di acqua

La somma dei due volumi è maggiore del volume della soluzione

➤ Consideriamo una proprietà funzione di temperatura, pressione e composizione

$$d(nM) = \left( \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_i \left( \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i$$

$$d(nM) = ndM + Mdn \qquad dn_i = x_i dn + n dx_i$$

$$n \left[ dM - \left( \frac{\partial(M)}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \left( \frac{\partial(M)}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_i \bar{M}_i dx_i \right] + dn \left[ M - \sum_i \bar{M}_i x_i \right] = 0$$

➤ Valgono le seguenti relazioni:

➤ se  $x_i = n_i/n$  
$$dM = \left( \frac{\partial(M)}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left( \frac{\partial(M)}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dx_i$$

➤ Equazione di sommabilità 
$$M = \sum_i \bar{M}_i x_i \quad dM = \sum_i \bar{M}_i dx_i + \sum_i x_i d\bar{M}_i$$

➤ Parallelismo per relazioni lineari 
$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT; \quad d\bar{H}_i = \bar{V}_i dP + T d\bar{S}_i$$

➤ Equazione di Gibbs-Duhem 
$$\left[ \frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \left[ \frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

➤ Per T e P costanti 
$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

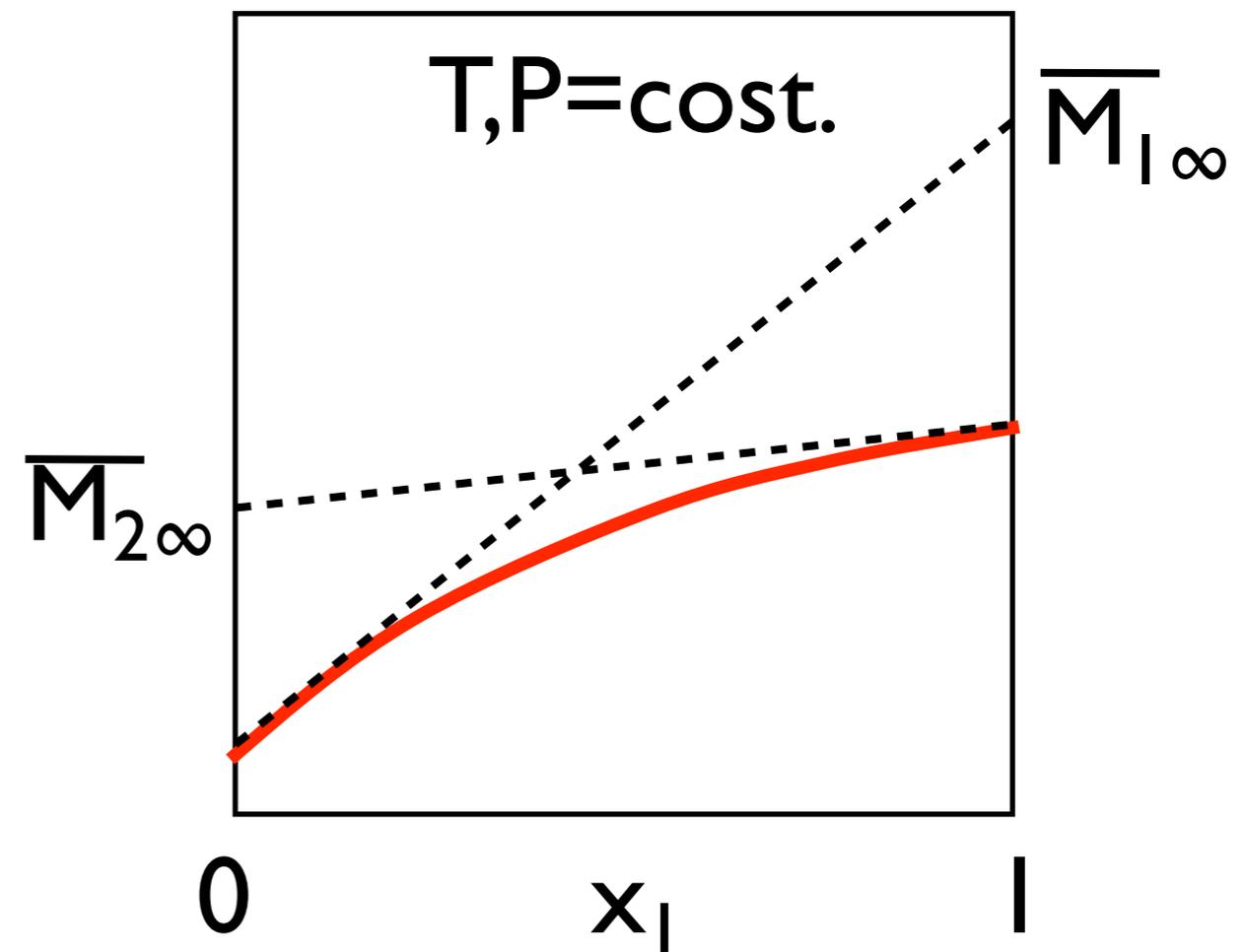
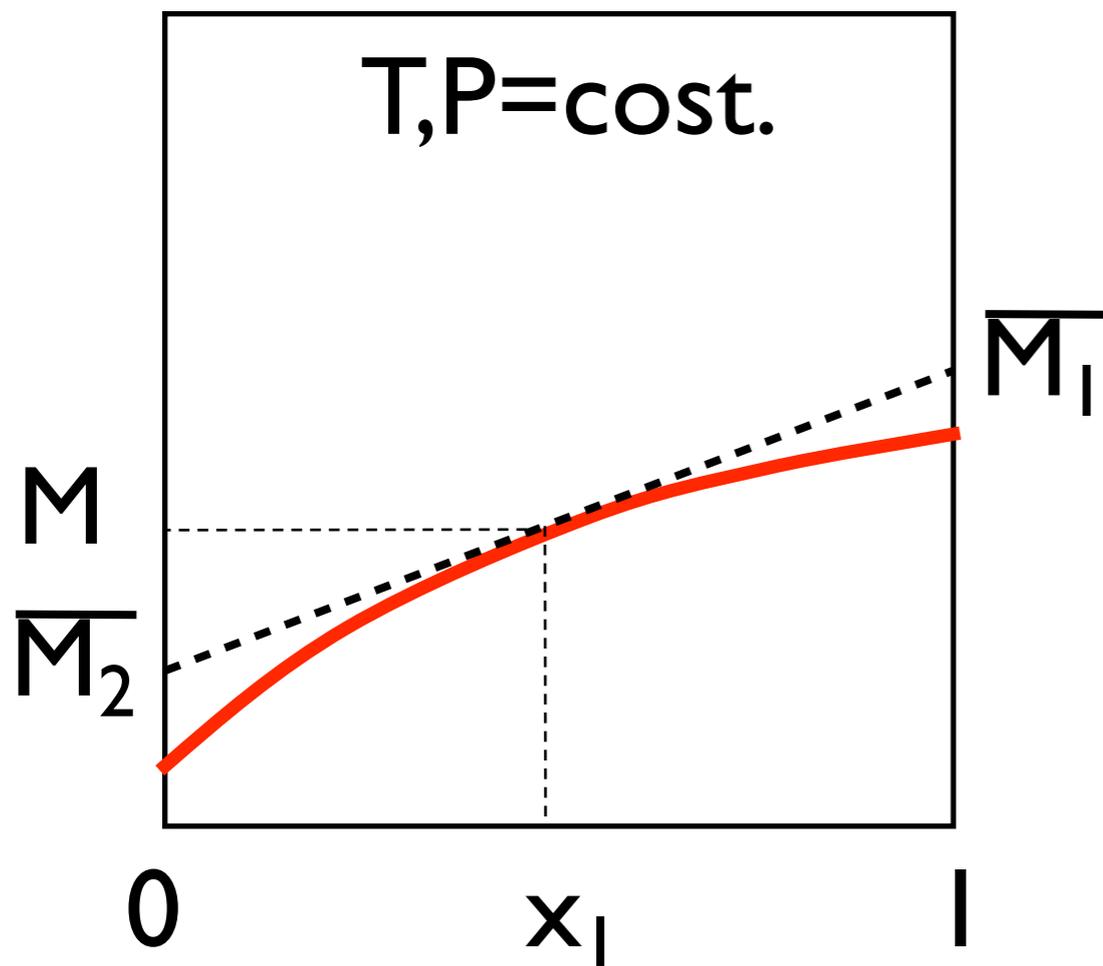
➤ Per una miscela bicomponente, a T e P costanti:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad \Longrightarrow \quad M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2$$

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad \Longrightarrow \quad 0 = x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2$$

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$



➤ Il potenziale chimico è l'en. libera di Gibbs parziale molare

$$\mu_i \equiv \overline{G}_i$$

➤ Consideriamo un sistema chiuso costituito da due fasi all'equilibrio

$$d(nG)^\alpha = \left[ \frac{\partial(nG)^\alpha}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[ \frac{\partial(nG)^\alpha}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = \left[ \frac{\partial(nG)^\beta}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[ \frac{\partial(nG)^\beta}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$d(nG) = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Se  $T, P, n = \text{cost}$

$$d(nG) = 0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

# Miscela 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**

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

## ➤ Teorema di Gibbs

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

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

per entropia ed energia libera di Gibbs

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

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

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

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

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

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

$$\overline{M}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = M_i(T, P) + \mathfrak{S}(T, y_i)$$

# Miscelazione di gas Ideali

Variazione di Entropia dovuta alla miscelazione

$$S(T, P, y_i) = \sum_i \bar{S}_i^{igm} y_i = \sum_i S_i^{ig} y_i - R \sum_i \ln(y_i) y_i$$

$$\Delta S^{mix} = S(T, P, y_i) - \sum_i S_i^{ig} y_i = -R \sum_i \ln(y_i) y_i > 0$$

Rappresenta il cambiamento della proprietà (in questo caso S) fra le specie smescolate e la miscela

Anche nel caso dei gas ideali, la miscelazione dei gas è un processo che prevede un aumento di entropia e quindi è un processo spontaneo irreversibile

# Miscela Ideale

- 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

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

$$\bar{M}_i^{\text{id}}(T,P,x) = \underbrace{M_i(T,P)} + \underbrace{\mathfrak{J}(T,x_i)}$$

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

La funzione è la stessa valutata per le miscele di gas ideali

# Miscela Ideale

➤ 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

# Proprietà di eccesso

- Si definiscono in relazione al valore relativo alla stessa proprietà in una miscela ideale

$$M^E = M - M^{\text{id}}$$

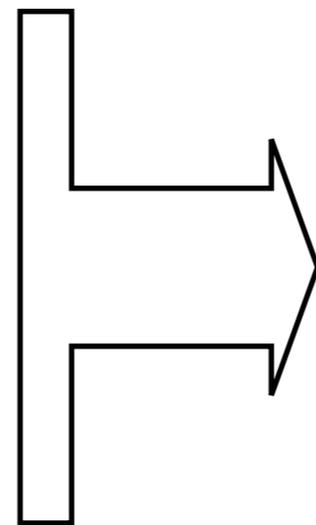
- Hanno la stessa valenza delle proprietà residue (che sono riferite a gas ideali)

$$M^E - M^R = M^{\text{ig}} - M^{\text{id}}$$

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

$$\bar{M}_i^{\text{id}}(T, P, x) = M_i(T, P) + \mathfrak{Z}(T, x_i)$$

$$\bar{M}_i^{\text{igm}}(T, P, y) = M_i^{\text{ig}}(T, P) + \mathfrak{Z}(T, y_i)$$

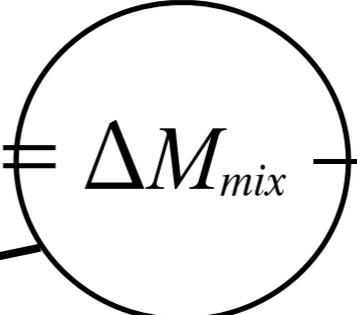


$$M^E - M^R = - \sum_i x_i M_i^R$$

# Variazione di proprietà dovute al mescolamento

$$\overline{M}_i^{\text{id}}(T, P, x) = M_i(T, P) + \mathfrak{S}(T, x_i)$$

$$M^E = M - M^{\text{id}}$$

$$M^E = M - \sum_i \overline{M}_i^{\text{id}} x_i = M - \sum_i M_i x_i - \sum_i \mathfrak{S}(T, x_i) x_i = \Delta M_{\text{mix}} - \sum_i \mathfrak{S}(T, x_i) x_i$$


Rappresenta il cambiamento  
delle proprietà fra le specie  
smescolate e la miscela

$$\Delta M_{\text{mix}} = M - \sum_i M_i x_i$$

$$H^E = \Delta H_{\text{mix}} \quad S^E = \Delta S_{\text{mix}} + \sum_i R \ln(x_i) x_i \quad G^E = \Delta G_{\text{mix}} - \sum_i RT \ln(x_i) x_i$$

# Proprietà di eccesso

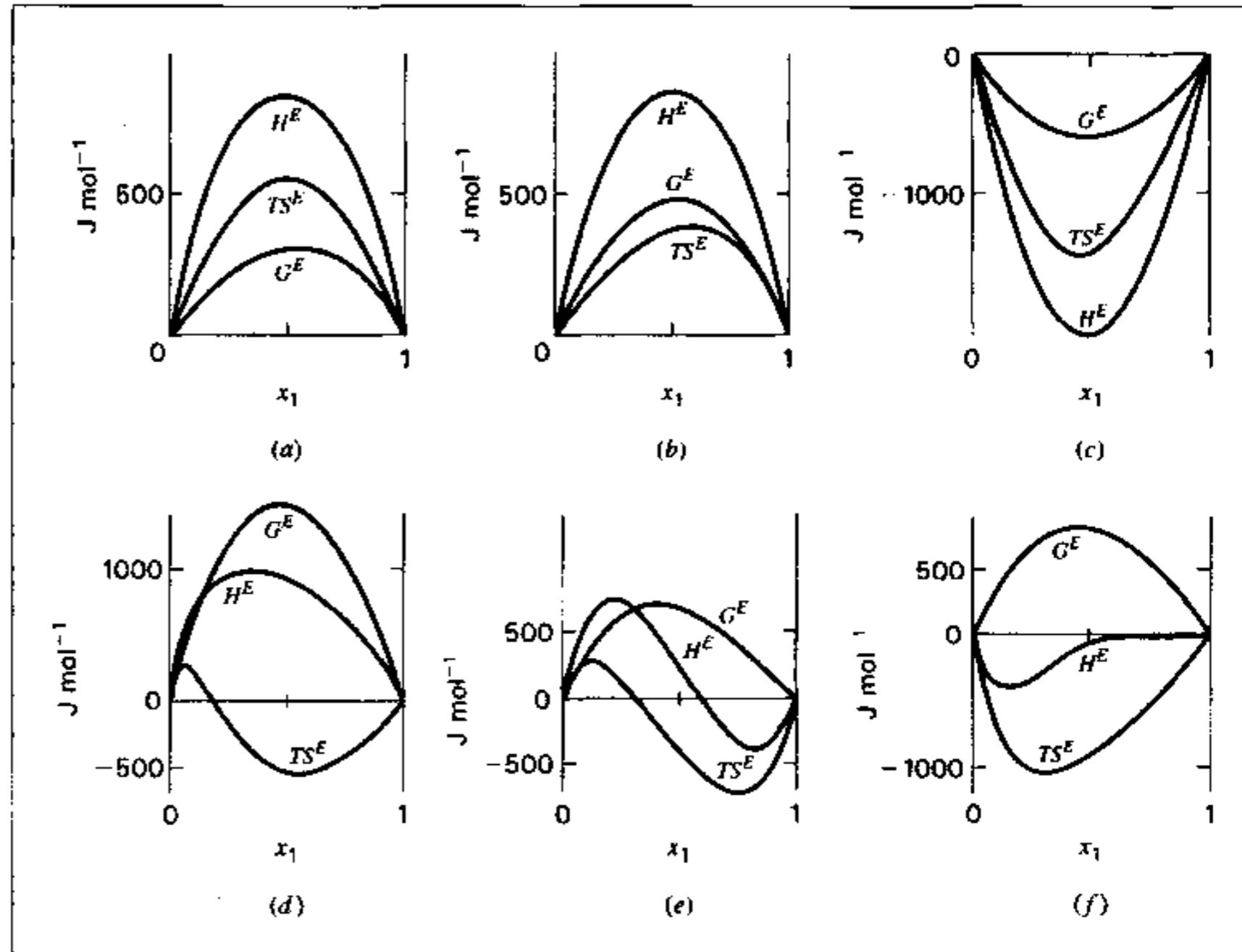
$$M^E = \sum_i x_i \overline{M}_i^E \quad \sum_i x_i d\overline{M}_i^E = 0 \quad \text{a } T, P = \text{cost}$$

➤ Parallelismo per relazioni lineari

$M$ in Relation to $G$	$M^R$ in Relation to $G^R$	$M^E$ in Relation to $G^E$
$S = -(\partial G / \partial T)_{P,x} \quad (11.4)$	$S^R = -(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$	$S^E = -(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$
$V = (\partial G / \partial P)_{T,x} \quad (11.5)$	$V^R = (\partial G^R / \partial P)_{T,x}$	$V^E = (\partial G^E / \partial P)_{T,x}$
$H = G + TS$ $= G - T(\partial G / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^R = G^R + TS^R$ $= G^R - T(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[ \frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^E = G^E + TS^E$ $= G^E - T(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$
$C_P = (\partial H / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^R = (\partial H^R / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^R / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^E = (\partial H^E / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^E / \partial T^2)_{P,x}$

# Proprietà di eccesso

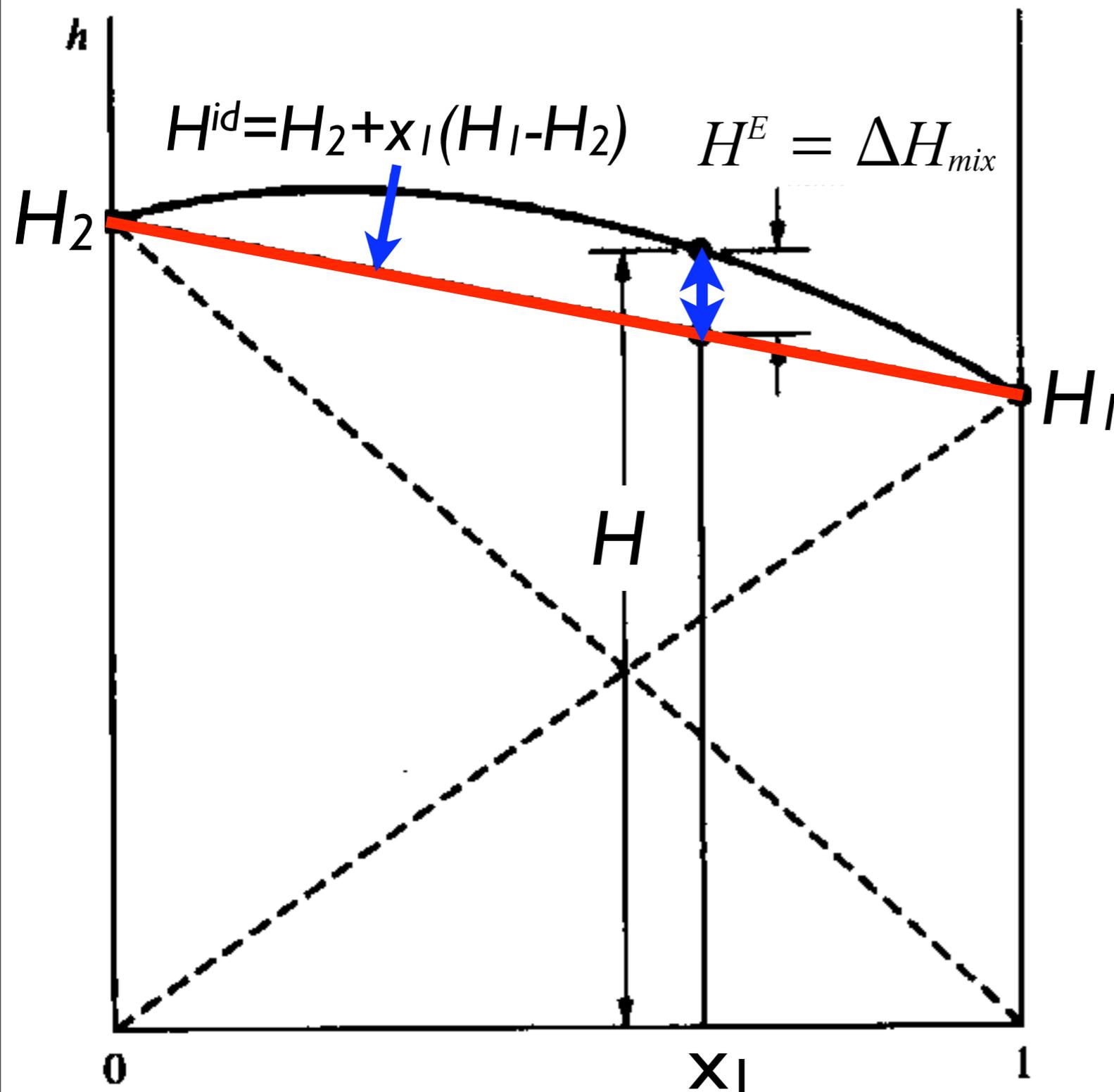
- Tutte le proprietà di eccesso diventano zero quando le composizioni si avvicinano ad elevata diluizione
- $G^E$  ha solitamente un andamento parabolico



**Figure 11.4** Excess properties at 323.15 K (50°C) for six binary liquid systems: (a) chloroform(1)/*n*-heptane(2); (b) acetone(1)/methanol(2); (c) acetone(1)/chloroform(2); (d) ethanol(1)/*n*-heptane(2); (e) ethanol(1)/chloroform(2); (f) ethanol(1)/water(2)

# Variazione di proprietà dovute al mescolamento

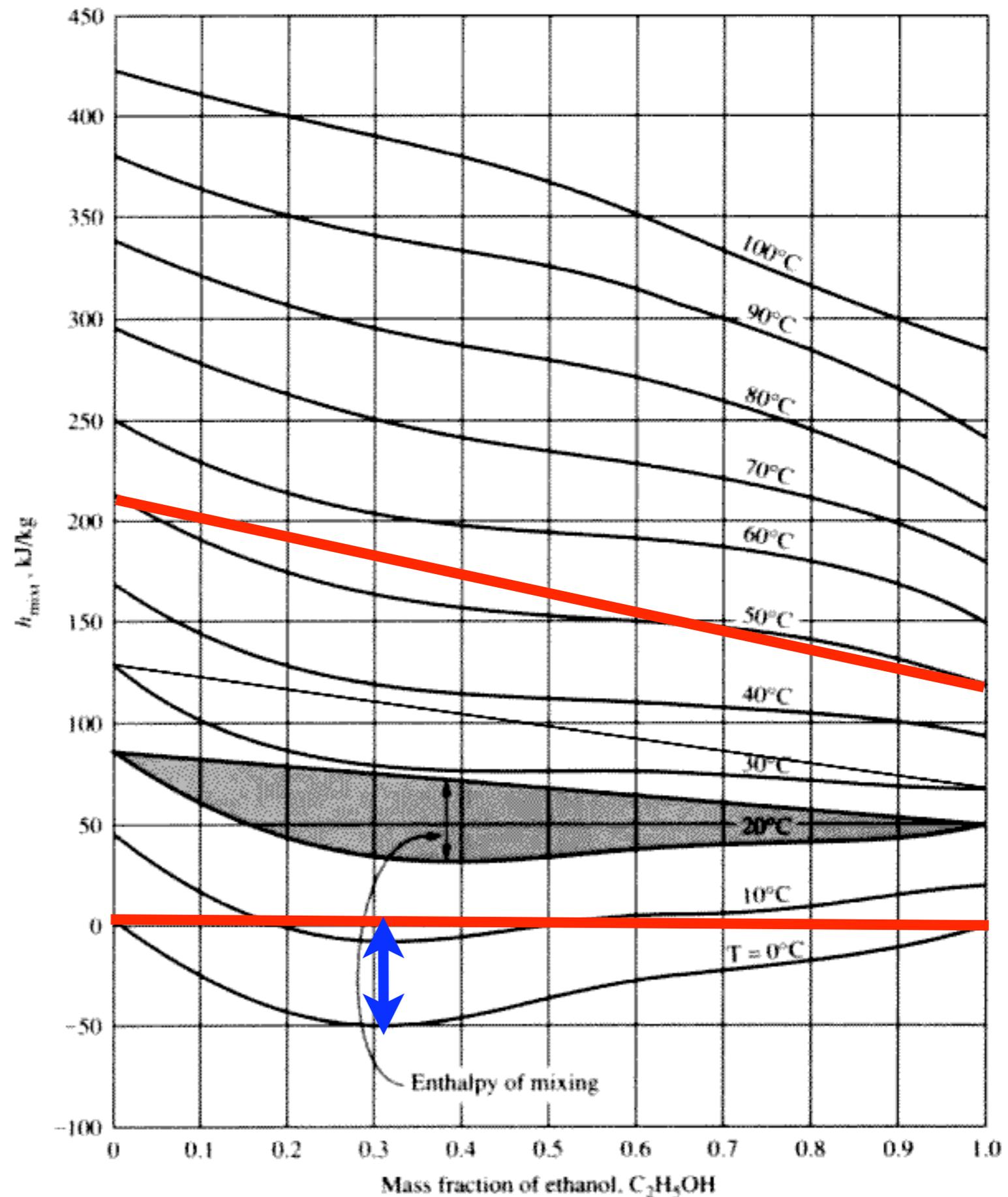
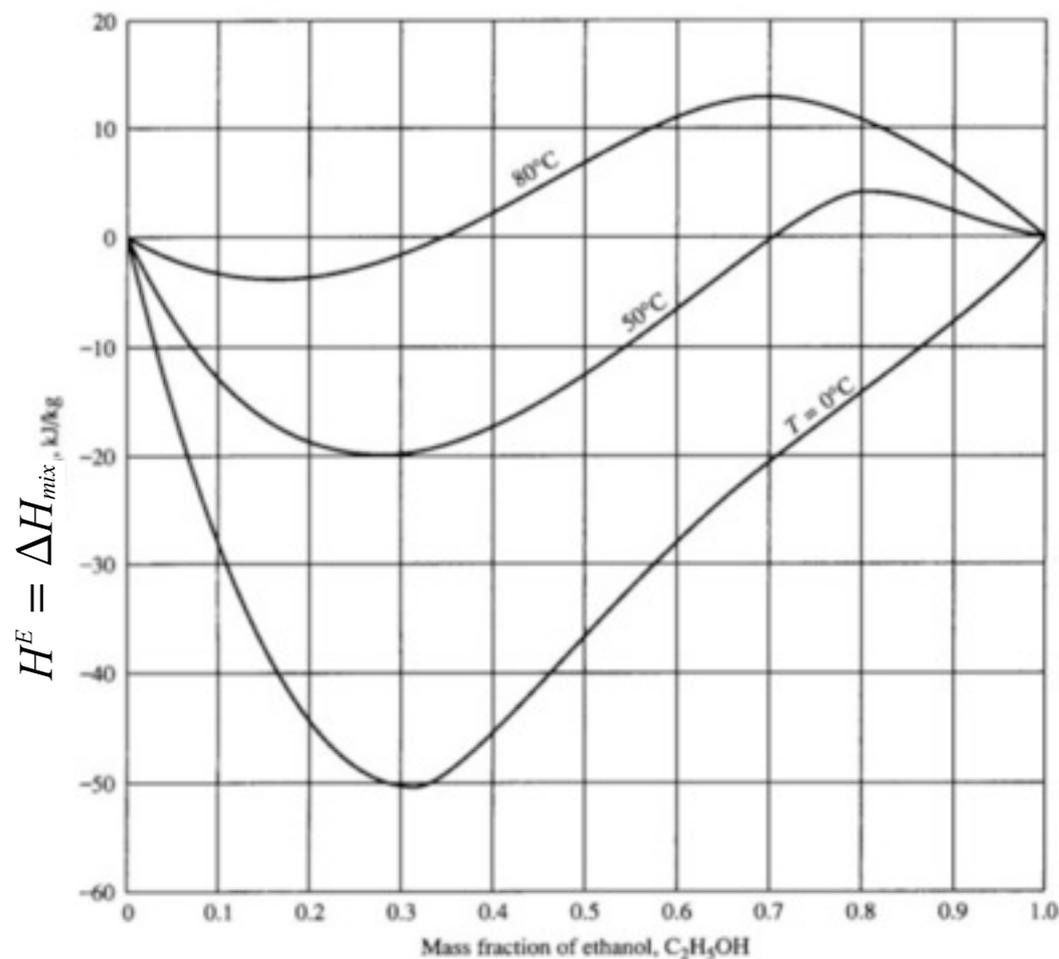
## Diagrammi entalpia composizione



Se l'entalpia di miscelazione è positiva, una isoterma sul diagramma entalpia composizione mostra una concavità rivolta verso il basso. Un esempio di miscele che mostrano questo comportamento è la miscela metanolo-benzene

# Variazione di proprietà dovute al mescolamento

la miscela acqua-alcol etilico presenta entapie di mescolamento positive o negative a seconda della temperatura e della concentrazione



# Variazione di proprietà dovute al mescolamento

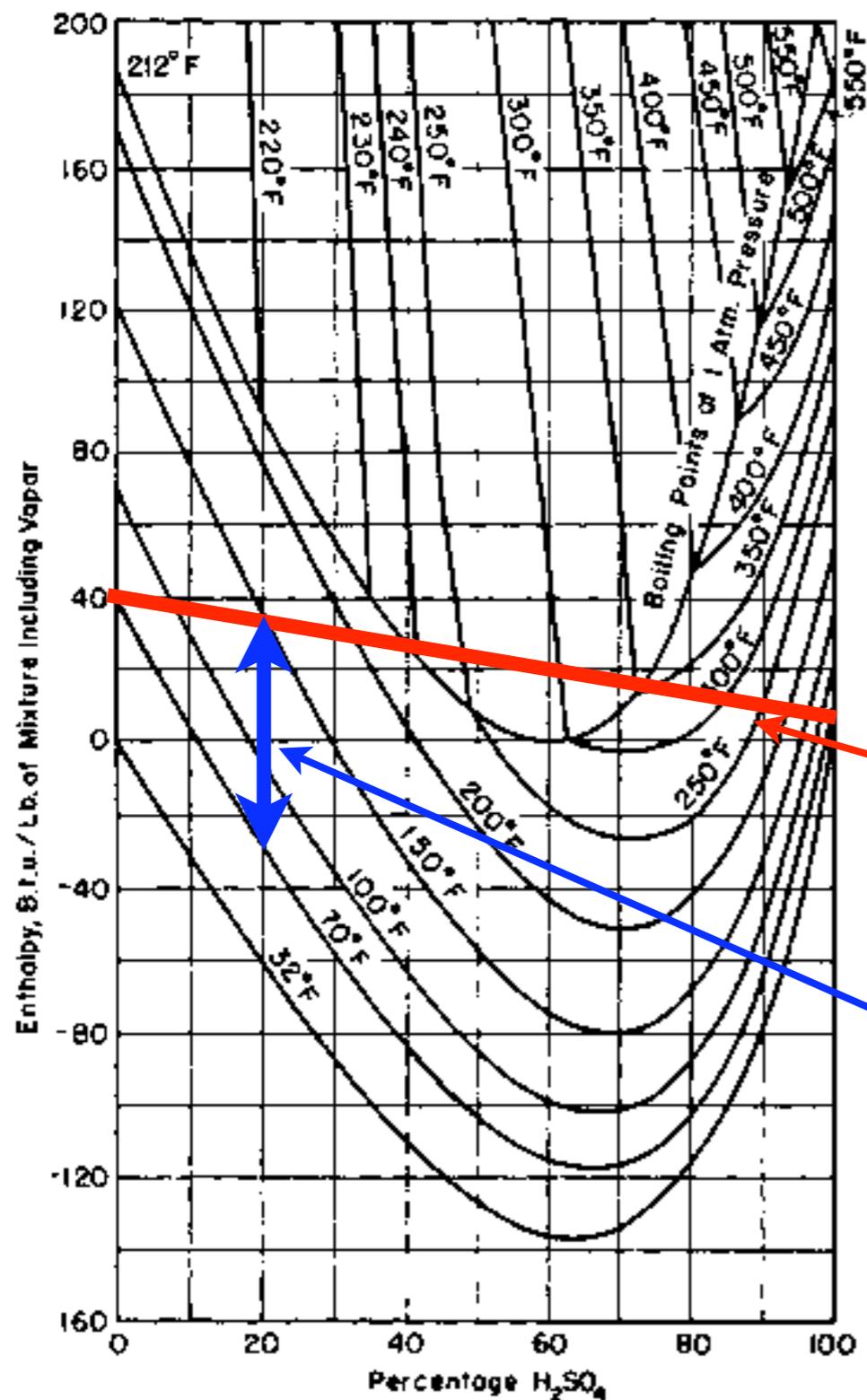
## Mescolamento adiabatico

Il bilancio di energia per sistemi chiusi indica che l'entalpia totale non cambia

$$H_1x_1 + H_2x_2 = H_{\text{miscela}}$$

La linea rappresenta le due sostanze smiscelate

Se acqua e acido solforico a 21°C vengono mescolate adiabaticamente al 20% di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la miscela raggiunge i 66°C



**FIG. 2-30** Enthalpy-concentration diagram for aqueous sulfuric acid at 1 atm. Reference states: enthalpies of pure-liquid components at 32°F and vapor pressures are zero. NOTE: It should be observed that the weight basis includes the vapor, which is particularly important in the two-phase region. The upper ends of the tie lines in this region are assumed to be pure water. (Hougen and Watson, *Chemical Process Principles, part I*, Wiley, New York, 1943.)

# Regola della leva

Immaginiamo di mescolare due miscele binarie delle specie chimiche 1 e 2

Miscela "A"

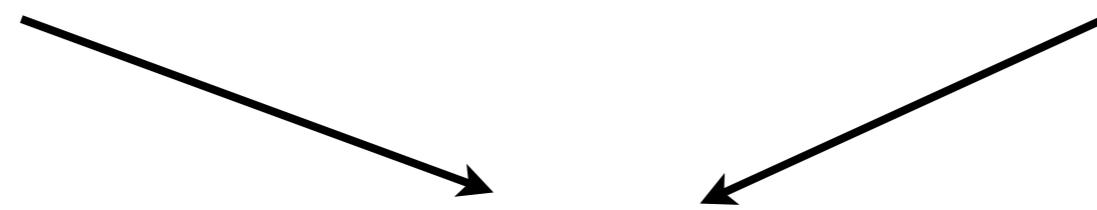
numero di moli  $n_A$

frazione molare  $x_{1A}$

Miscela "B"

numero di moli  $n_B$

frazione molare  $x_{1B}$



Miscela "C"

numero di moli  $n_C$

frazione molare  $x_{1C}$

Bilancio di materia:  $n_C = n_A + n_B$

Bilancio di materia:  $n_C x_{1C} = n_A x_{1A} + n_B x_{1B}$

Bilancio di energia:  $n_C H_C = n_A H_A + n_B H_B$

# Regola della leva

Bilancio di materia:  $(x_{IC} - x_{IB}) = \frac{n_A}{n_A + n_B} (x_{IA} - x_{IB})$

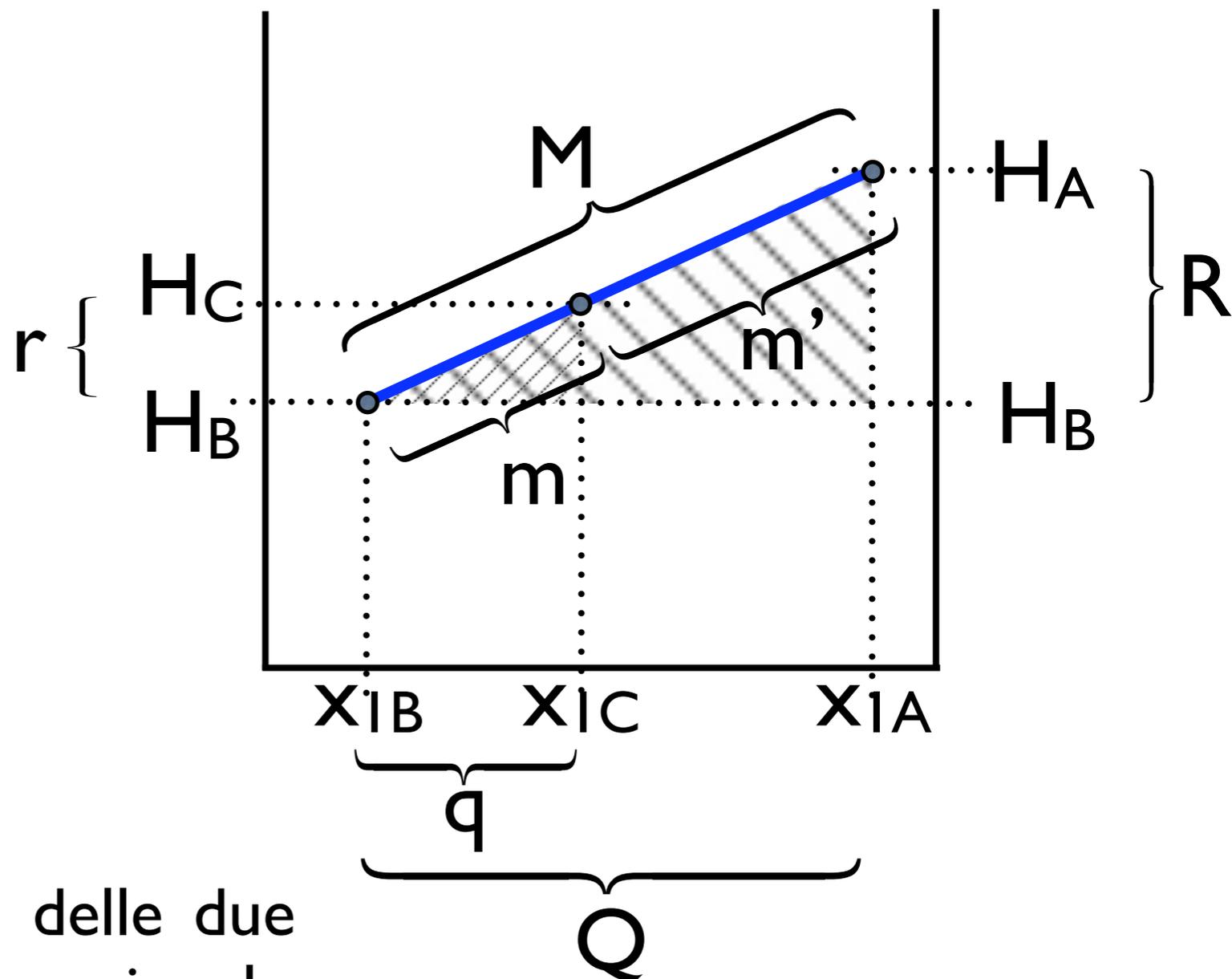
Bilancio di energia:  $(H_C - H_B) = \frac{n_A}{n_A + n_B} (H_A - H_B)$

I due triangoli evidenziati sul diagramma entalpia concentrazione sono simili

$$\frac{m}{M} = \frac{r}{R} = \frac{q}{Q} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\frac{m'}{M} = 1 - \frac{m}{M} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{n_A}{n_B}$$



Il rapporto fra il numero di moli delle due miscele iniziali è inversamente proporzionale al rapporto fra le lunghezze dei tratti corrispondenti del segmento che unisce i due punti