

CAPITOLO 7

SISTEMI A PIU' COMPONENTI

In un singolo componente la generica grandezza estensiva F , era funzione di due variabili (ad esempio T, P), per la regola delle fasi.

Nei sistemi a piu' componenti F sara' funzione anche delle masse molari N_i di singoli componenti.

$$F(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = F(T, P, N)$$

dove N e' un insieme (N_1, \dots, N_n)

Consideriamo ora la grandezza molare:

$$f = F/N \quad \text{dove} \quad N = \sum_i N_i$$

Definiamo ora la **FRAZIONE MOLARE**:

$$x_i = \frac{N_i}{N} \longrightarrow F(P, T, N) = N \cdot f(P, T, x_1, \dots, x_n)$$

⚠ In realta' f dipende da $(n-1)$ frazioni molari, dato che:

$$x_1 + \dots + x_n = 1$$

Svolgiamo ora la regola delle derivate parziali a F :

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{P, N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{T, N} dP + \underbrace{\sum_{i=1}^n \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{P, T, N_{j \neq i}} dN_i}_{\text{Il 3° termine indica la somma delle derivate rispetto ai singoli } N_i \text{ componenti, mantenendo costanti per ciascuna derivata } P, T, N_{j \neq i} \text{ ossia tutti gli } N \neq N_i. \text{ Definisco inoltre:}}$$

Il 3° termine indica la somma delle derivate rispetto ai singoli N_i componenti, mantenendo costanti per ciascuna derivata $P, T, N_{j \neq i}$ ossia tutti gli $N \neq N_i$. Definisco inoltre:

$$\boxed{\bar{f}_i = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{j \neq i}}} \longrightarrow \bar{f}_i(T, P, x_i)$$

Si riscrive quindi che:

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dN_i$$

DIFFERENZA TRA f_i E \bar{f}_i

- \bar{f}_i è il valore molare di F dell' i -esimo componente nella miscela (GRANDEZZA MOLARE PARZIALE)
- f_i è il valore molare di F dell' i -esimo componente preso come componente puro.

esempio: Se mischio 1L di H_2O e 1L di etanolo, il volume totale non è 2L ma 1,8L

EQUAZIONE GIBBS - DUHEM

Riprendiamo $F = Nf$ e deriviamola:

$$dF = f dN + N df \quad \text{e} \quad N_i = N x_i \longrightarrow dN_i = x_i dN + N dx_i$$

uguagliamo questa relazione, con l'altra

$$\begin{aligned} dF &= \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dN_i \\ &= N \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{P,x} dT + N \left. \frac{\partial f}{\partial P} \right|_{T,x} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i N dx_i + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i x_i dN \\ &= N \left(\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial f}{\partial P} \right|_{T,x} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i \right) + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i x_i dN \\ &= N df + f dN \end{aligned}$$

Si ottiene così un'espressione per f e df :

$$f = \sum_{i=1}^n \bar{f}_i x_i$$

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial f}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i$$

Dalla prima si può scrivere

$$df = d\left(\sum_{i=1}^n \bar{f}_i x_i\right)$$

$$df = \sum_{i=1}^n d\bar{f}_i x_i + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i$$

Confronto i df :

$$\left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_{P,N} dT + \left.\frac{\partial f}{\partial P}\right|_{T,N} dP + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i = \sum_{i=1}^n d\bar{f}_i x_i + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_{P,N} dT + \left.\frac{\partial f}{\partial P}\right|_{T,N} dP + \sum_{i=1}^n x_i d\bar{f}_i = 0$$

RELAZIONE GIBBS - DUHEM

⚠ Costituisce un vincolo differenziale sui valori delle grandezze parziali molari e DEVE ESSERE SODDISFATTA in qualsiasi miscela.

COME TROVARE \bar{f}_i IN UNA MISCELA

Poniamo noto f , le grandezze molari parziali le posso ottenere dalla definizione.

MISCELE BINARIE

$$\bar{f}_1 = \left.\frac{\partial F}{\partial N_1}\right|_{P,T,N_2} = \frac{\partial (f \cdot N)}{\partial N_1} = \left.\frac{\partial (f(N_1 + N_2))}{\partial N_1}\right|_{N_2}$$

$$= f + \left.\frac{\partial f}{\partial N_1}\right|_{N_2} (N_1 + N_2) = f + \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial N_1} \cdot N$$

Come trovo ∂N_1 ?

$$N_1 = N x_1 = (N_1 + N_2) x_1 \quad \text{si ha:}$$

$$dN_1 = dN_1|_{N_2} = dN x_1 + N dx_1, \text{ sostituisco e:}$$

$$\frac{dx_1}{dN_1} = \frac{(1 - x_1)}{N}$$

Sostituisco nell'equazione e ottengo:

$$\bar{f}_1 = f + (1 - x_1) \frac{df}{dx_1}$$

Cerco $\bar{f}_2 = f + (1 - x_2) \frac{df}{dx_2}$ ma $(1 - x_2) = x_1$ e
 $dx_2 = -dx_1$

$$\bar{f}_2 = f - x_1 \frac{df}{dx_1}$$

A questo punto è facile dimostrare che:

$$f = x_1 \bar{f}_1 + x_2 \bar{f}_2$$

Da qua si ottiene un equivalente di Gibbs - Duhem in 2 componenti:

$$x_1 \frac{d\bar{f}_1}{dx_1} + (1 - x_1) \frac{d\bar{f}_2}{dx_1} = 0$$

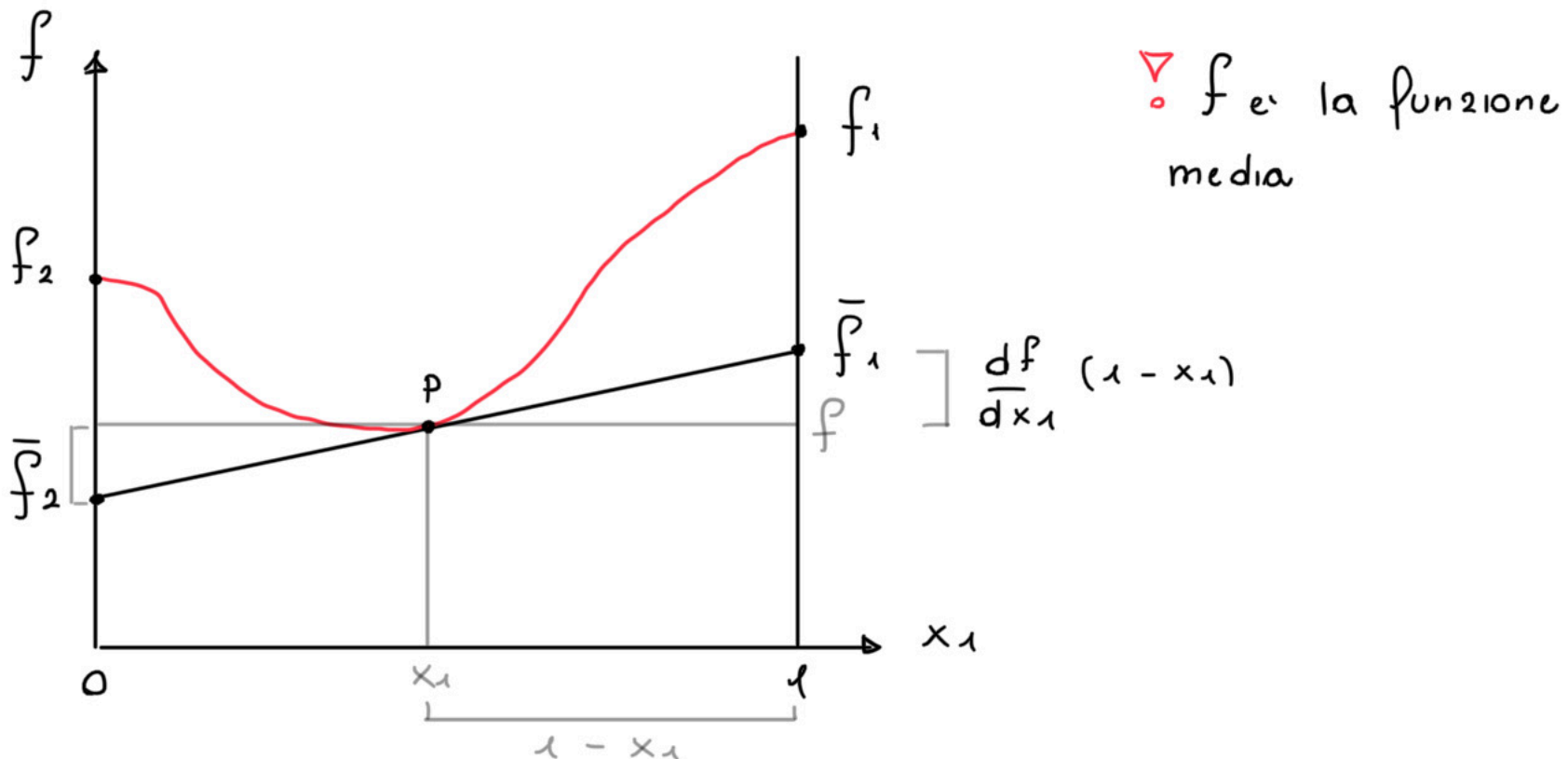
GIBBS - DUHEM IN 2 COMPONENTI

CONSIDERAZIONI GRAFICHE

$$\bar{f}_1 = f + (1 - x_1) \left[\frac{df}{dx_1} \right]$$

$$\bar{f}_2 = f - x_1 \left[\frac{df}{dx_1} \right] \rightarrow \text{coeff. angolare della tg nel punto}$$

esempio: Fisso T, P



POTENZIALI CHIMICI

ENERGIA DI GIBBS

$$G = G(T, P, N)$$

$$dG = \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N}}_{-S} dT + \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N}}_V dP + \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i$$

Si definisce **POTENZIALE CHIMICO**, il coefficiente:

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{P, T, N_{j \neq i}}$$

Rappresenta la rapidità con cui l'energia di Gibbs cresce a causa dell'aggiunta alla miscela di N_i moli del componente i -esimo.

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

$$\begin{cases} \mu_1 = g + (1 - x_1) dg/dx_1 \\ \mu_2 = g - x_1 dg/dx \end{cases}$$

CONDIZIONI DI EVOLUZIONE ED EQUILIBRIO

Consideriamo un processo di trasferimento di dN moli di un generico componente i -esimo dalla fase α a quella β per un sistema a 2 componenti:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \mu_i^\beta dN_i^\beta$$

assumiamo che il sistema sia chiuso:

$$N_i^\alpha + N_i^\beta = \text{costante} \longrightarrow dN_i^\alpha = -dN_i^\beta$$

$$dG = dN_i^\alpha (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$$

Consideriamo che $dN_i^\alpha > 0$ (ossia la trasformazione avviene da α a β)

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha$$

Si ottengono i seguenti risultati: (per $dN_i^\alpha > 0$)

CONDIZIONE SPONTANEA

$$dG < 0 \longrightarrow \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

CONDIZIONE DI EQUILIBRIO

$$dG = 0 \longrightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

⚠ Se $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ si ha che $dG = 0$, ciò significa che tutti i componenti e la stessa (EQUILIBRIO CHIMICO)

DIPENDENZA DI μ_i DA P, T

Sappiamo che $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{P, T, N_{j \neq i}}$

$$\text{e che } dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

ma in una soluzione a composizione costante, l'ultimo termine è nullo.

DA TEMPERATURA

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left(-\frac{SdT}{\partial T} \right) = -\frac{\partial S}{\partial N_i} = -\bar{S}_i \text{ (entropia molare parziale)}$$

DA PRESSIONE

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial v}{\partial N_i} = \bar{v}_i$$

Dato che $d\mu_i(P, T) = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P, N} dT + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, N} dP$, possiamo sostituire:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{v}_i dP$$

$$\mu_i = \bar{h}_i - \bar{S}_i T$$

Nel mio multicomponente, la funzione generatrice è:

$$\boxed{\frac{\mu_i}{RT}} \quad \begin{array}{l} \text{FUNZIONE} \\ \text{GENERATRICE} \end{array}$$

Per cui si ottiene:

$$\frac{\partial (\mu_i / RT)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{h}_i}{RT} - \frac{\bar{S}_i T}{RT} \right)$$

$$\frac{\partial (\mu_i / RT)}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-T\bar{S}_i + \bar{v}_i dP}{RT} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial (\mu_i / RT)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{RT^2}}$$

$$\boxed{\frac{\partial (\mu_i / RT)}{\partial P} = \frac{\bar{v}_i}{RT}}$$

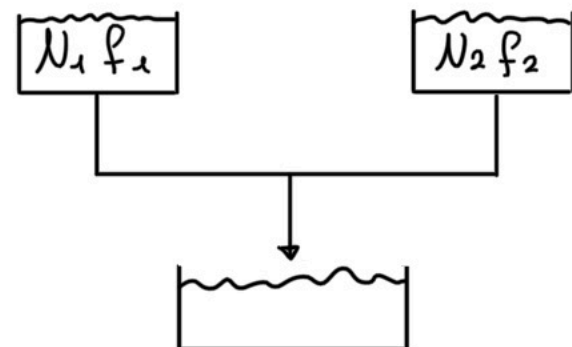
MISCELE IDEALI

La miscela ideale è il modello più semplice immaginabile per i sistemi omogenei reali a più componenti.

$$F_{i, N}(T, P, N) = N_1 f_1 + N_2 f_2$$

$$F(T, P, N) = N_1 \bar{f}_1 + N_2 \bar{f}_2$$

Si definisce ΔF_{mix} la grandezza che esprime la variazione della quantità F in seguito a un processo di miscelamento, a T, P costanti.



$$\boxed{\Delta F_{mix}(T, P, N) = \sum_{i=1}^n N_i [\bar{f}_i - f_i]}$$

Vediamo cosa succede in seguito a un miscelamento isoterma e isobaro:

VOLUME

Se la miscela è ideale avremmo che:

$$V_1 = \frac{N_1 RT}{P} \quad V_2 = \frac{N_2 RT}{P} \quad V = \frac{(N_1 + N_2) RT}{P}$$

Alla fine della miscelazione si avrà:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{N_1}{N} = x_1 \quad \longrightarrow \quad V = V_1 + V_2$$

$$\frac{V_2}{V} = \frac{N_2}{N} = x_2$$

$$V = \frac{NRT}{P} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta V_{mix} = 0}$$

ENERGIA INTERNA

La T è costante quindi le μ non variano:

$$U_1 = N_1 \mu_1(T) \quad U_2 = N_2 \mu_2(T)$$

$$U = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = U_1 + U_2$$

$$\boxed{\Delta U_{mix} = 0}$$

ENTALPIA

$$\Delta H_{mix} = \frac{\Delta U_{mix}}{0} + \frac{P \Delta V_{mix}}{0}$$

$$\boxed{\Delta H_{mix} = 0}$$

ENTROPIA

Fare una miscelazione equivale ad una espansione isoterma, da V_1 a V , quindi $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S_1 = N_1 R \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) \quad \Delta S_2 = N_2 R \ln \left(\frac{V}{V_2} \right)$$

$\underbrace{(x_1)^{-1}} \quad \underbrace{(x_2)^{-1}}$

$$\Delta S_{mix} = -N_1 R \ln x_1 - N_2 R \ln x_2$$

$$\Delta S_{mix} = -NR \left[x_1 \overbrace{\ln x_1}^{<0} + x_2 \overbrace{\ln x_2}^{<0} \right] > 0$$

$$\boxed{\Delta S_{mix} > 0}$$

ENERGIA DI GIBBS

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} = NRT \left[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \right]$$

$$\boxed{\Delta G_{mix} < 0}$$

Si conclude che un sistema omogeneo con n componenti si definisce MISCELA IDEALE se:

1. $f_i = \bar{f}_i$ (per tutto tranne che per ΔS_{mix} e Δg_{mix})

$$\Delta V_{mix}^{id} = 0 \longrightarrow \bar{V}_{i,id} = V_i$$

$$\Delta U_{mix}^{id} = 0 \longrightarrow \bar{U}_{i,id} = u_i$$

2. L'entropia è data dalla somma delle entropie di componenti puri:

$$\Delta S_{mix}^{id} = -NR \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad \text{ossia} \quad \boxed{\bar{S}_i^{id} - S_i = -NR \ln x_i}$$

$$\bar{S}_i^{id} = S_i - \overbrace{NR \ln x_i}^{>0} \longrightarrow \bar{S}_i^{id} > 0 \text{ sempre}$$

⚠ Più una miscela reale è approssimabile con una ideale e più i componenti si assomigliano chimicamente

POTENZIALI PARZIALI MOLARI

Si dimostra che $\bar{u} = \bar{g} = \bar{a}$:

$$1 \quad G(T, P, \underline{N}) = \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, \underline{N}}}^{-S} dT + \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, \underline{N}}}^V dP + \sum_i \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{j \neq i}}}^{\mu_i} \cdot dN_i$$

$$A(T, V, \underline{N}) = \underbrace{\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{V, \underline{N}}}_{-S} dT + \underbrace{\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T, \underline{N}}}_{-P} dV + \sum_i \underbrace{\left. \frac{\partial A}{\partial N_i} \right|_{T, V, \dots}}_{\bar{a}_i} dN_i$$

$$G = A + PV$$

$$dG = dA + VdP + PdV$$

$$-SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i = -SdT - PdV + \sum_i \bar{a}_i dN_i + PdV + VdP$$

$$\sum_i \bar{a}_i dN_i = \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\boxed{\mu_i = \bar{a}_i}$$

$$2 \quad G(T, P, \underline{N}) = \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, \underline{N}}}^{-S} dT + \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, \underline{N}}}^V dP + \sum_i \overbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{j \neq i}}}^{\mu_i} \cdot dN_i$$

$$U(V, S, \underline{N}) = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \underline{N}}}_{-P} dV + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \underline{N}}}_T dS + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\begin{aligned} -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i &= PdV + VdP - PdV + \\ &+ TdS - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i}$$