

# CAPITOLO 8

## MISCELE DI GAS IDEALI

Ne fanno parte le miscele di gas a basse pressioni e a T ordinarie o superiori. Esse hanno correlazione volumetrica:

$$V = \frac{RT}{P} \sum_i N_i$$

▽  
○ Ossia vale l'addittività  
di volumi di componenti puri

## MISCELE DI GAS REALI

Miscele che si trovano a pressioni medie e T ordinarie o superiori; si ritiene ancora valida l'addittività di volumi:

$$V = V(T, P, \underline{N}) = \sum N_i v_i$$

con  $v_i = \frac{Z_i RT}{P} \longrightarrow$

$$V = \frac{RT}{P} \sum_i N_i Z_i$$

## PROPRIETA' RESIDUE

Si utilizzano per miscele gassose:

$$F = F^{id} + F^R$$

## PROPRIETA' D'ECESSO

Si usano per miscele liquide:

$$F = F^{id} + F^E$$

## MISCELA GASSOSA BINARIA

Con l'equazione del viriale si può approssimare il volume molare:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \simeq 1 + \frac{B(T)P}{RT}$$

$$B(T) = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + 2x_1 x_2 B_{12}$$

▽  
○ E' un coefficiente che tiene conto delle forze attrattive / repulsive delle molecole.

( $B_{12} \longrightarrow$  Relativo alle forze tra molecole del componente 1 e 2)

▽  
○ Una possibile approssimazione di  $B_{12} \simeq \sqrt{B_{11} + B_{22}}$

Si definisce il coefficiente:

$$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$B(T) = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + x_1 x_2 \delta_{12} + x_1 x_2 B_{11} + x_1 x_2 B_{22}$$
$$= x_1 B_{11} (x_1 + x_2) + x_2 B_{22} (x_1 + x_2) + x_1 x_2 \delta_{12}$$

$$B(T) = x_1 B_{11} + x_2 B_{22} + x_1 x_2 \delta_{12}$$

### FUNZIONE GENERATRICE

Calcoliamo l'energia libera molare:

$$g = g^{id} + g^R$$

$$g^{id} = \underbrace{x_1 g_1^{id} + x_2 g_2^{id}}_{\text{PRE - MISCELAZIONE}} + \underbrace{RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{\Delta G^{mix}}$$

$$g^R = \int v^R dp = RT \int \frac{(z-1)}{P} dP = RT \int (1 + BP/RT - 1) \frac{dP}{P}$$
$$= RT \int \frac{B}{RT} dP \quad (\text{ma } B = B(T))$$

$$g^R = BP$$

Per un determinato componente si ha:

$$g_i = g^{id} + B_{ii} P \quad \nabla \quad \delta_{12} = \frac{RT \psi}{P}$$

$$g = \underbrace{x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{\text{IDEALE}} + \underbrace{RT \psi x_1 x_2}_{\text{RESIDUO}}$$

A partire da ciò si può ricavare:

$$1. \quad v^R = \left. \frac{\partial g^R}{\partial P} \right|_T$$

$$v^R = \delta_{12} x_1 x_2$$

$$2. \quad \frac{h^R}{RT} = -T \frac{\partial g^R / RT}{\partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} (\psi(T, P) x_1 x_2) = -T \frac{\partial \psi}{\partial T} x_1 x_2$$

$$h^R = -RT^2 x_1 x_2 \partial \psi / \partial T$$

$$3. \quad S^R = \frac{h^R - g^R}{T} = \frac{-RT^2 x_1 x_2 \frac{\partial \psi}{\partial T} - RT x_1 x_2 \psi}{T}$$

$$S^R = -R (\psi + T \cdot \partial \psi / \partial T) x_1 x_2$$

## MISCELA LIQUIDA E NON IDEALE

L'energia libera molare si può esprimere come:

$$g = g^{id} + g^E$$

$$g^{id} = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

La più semplice rappresentazione di  $g^E$  è l'equazione di Margoules.

## EQUAZIONE DI MARGOULES

Si usa quando i componenti in miscela sono chimicamente simili tra loro e hanno  $v$  simile.

### PARAMETRO SINGOLO

$$g^E = RT \psi x_1 x_2$$

### DUE PARAMETRI

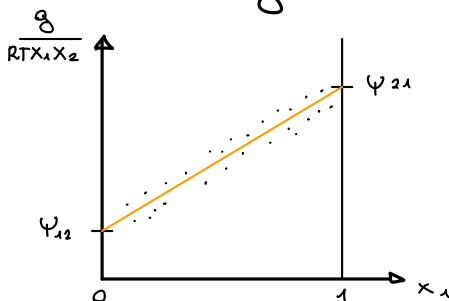
$$g^E / RT x_1 x_2 = \psi_{21} x_1 + \psi_{12} x_2$$

Con tali espressioni è possibile trovare le energie libere molari:

$$\bar{g}_1^E = \mu_1^E = RT \psi(T) x_2^2$$

$$\bar{g}_2^E = \mu_2^E = RT \psi(T) x_1^2$$

**Osservazione:** Come capire se Margoules è una buona rappresentazione: si trovano  $\psi_{12}$ ,  $\psi_{21}$  e si graficano (se i dati si dispongono lungo una retta allora vale Margoules, altrimenti si ricorre a  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ )



## FUGACITA' DI COMPONENTE IN SISTEMI A PIU' COMPONENTI

Come già visto, le proprietà T.D. si descrivono bene tramite la fugacità. L'idea parte dal fatto che in una miscela ideale il potenziale chimico si calcola:

$$\bar{g}_i^{ID} = \mu_i^{ID} = g_i + RT \ln x_i$$

▽ Per ora solo miscele  
• ideali di gas ideali

$d\mu_i^{ID} = dg_i + RT d \ln x_i$  ma se pongo  $x_i \rightarrow 0$  allora il logaritmo  $\ln \rightarrow -\infty \rightarrow \mu_i \rightarrow -\infty$

▽ Si intuisce quindi che  $\mu_i$  non si può usare per miscele di infinita diluizione (ossia quando  $x_i \rightarrow 0$ ), si usa quindi  $\hat{f}_i$ :

$d\mu_i^{ID} = RT d \ln (f_i x_i)$  con  $f_i$  = fugacità  
definiamo  $\hat{f}_i^{ID} = f_i x_i$  (funzione ausiliaria)

$$d\mu_i^{ID} = RT d \ln (\hat{f}_i) \quad \text{con} \quad \hat{f}_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{f}_i = 0$$

Al limite di componente puro si ha:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i(T, P, x) = f_i(T, P)$$

## COEFFICIENTE DI FUGACITA' (miscele gassose)

$$\hat{\varphi}_i = \hat{f}_i / \hat{f}_i^{IG} = \hat{f}_i / x_i P$$

▽ Solo in miscele di gas ideali si ha  $f_i = P$

$$\bar{g}^R = RT \ln \hat{\varphi} \rightarrow \ln \hat{\varphi} = \bar{g}^R / RT$$

## COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ (miscele liquide)

$$\gamma_i = \hat{f}_i / \hat{f}_i^{\text{ci}} = \hat{f}_i / x_i f_i$$

→

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

$$\ln \gamma_i = \psi x_i^2 + \dots$$

↓

$$\bar{g}^A = RT \ln \gamma_i$$

## LIMITE DILUITO

I componenti  $i$  del sistema di interesse si comportano idealmente nell'intorno  $s_x$  di  $x_i = 1$  ( $\lim_{x_i \rightarrow 1} x_i$ )

La fugacità  $\hat{f}_i$ , in tale intorno  $\hat{f}_i(T, P, x)$  devono essere linearizzabili in  $x_i$ .

## LEGGE DI LEWIS - RANDALL

In un intorno di  $x_i = 1$ , le fugacità di singoli componenti si ricavano come prodotto della frazione molare del componente per la fugacità del componente puro.

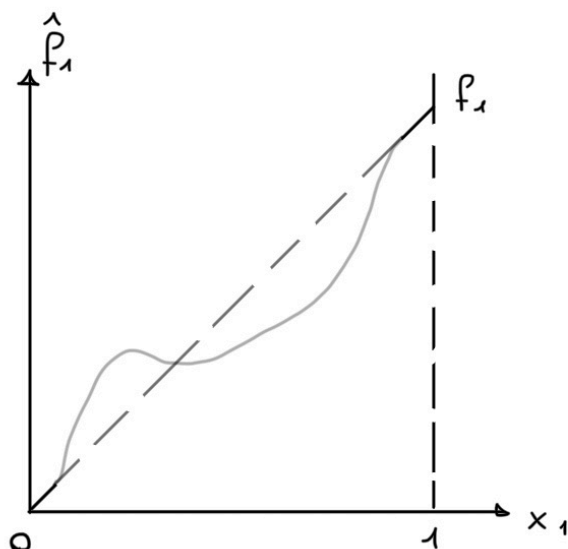
$$\hat{f}_i(T, P, x) = x_i f_i(T, P)$$

Allo stesso modo anche nell'intorno destro ( $x_i \rightarrow 0$ ), la fugacità  $\hat{f}_i$  si linearizza con:

## EQUAZIONE DI HENRY

$$\hat{f}_i = K x_i \rightarrow \gamma_i = K / f_i$$

Ossia si deduce che, mentre nel mezzo la funzione  $\hat{f}(T, P, x)$  può fare quello che vuole, in un intorno di 0 e 1 è una retta con coef. angolare  $K_{i,m}$  (finita e positiva)



## CONDIZIONI DI EQUILIBRIO AL TRASFERIMENTO DI MATERIA

Consideriamo libero a  $T, P$  costanti, del generico componente dalla fase  $\alpha$  a  $\beta$ , avremo che:  $\hat{f}_i(\alpha) > \hat{f}_i(\beta)$ , la condizione evolutiva è:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$$

## VALUTAZIONE DELLA FUGACITÀ

### MISCELE GASSOSE

$$\hat{f}_i^v = f_i \cdot x_i \cdot \hat{\varphi}_i$$

Nelle condizioni di miscela ideale si ha:  $\hat{\varphi}_i \rightarrow 1$

$$\hat{f}_i = x_i f_i$$

### MISCELE LIQUIDE

$$g = g^{ID} + g^E \rightarrow \mu_i = \mu_i^{ID} + \mu_i^E \quad \text{con} \quad \bar{g}_i = \mu_i$$

$$\mu_i^{ID} = g_i + RT \ln x_i \quad \text{e} \quad \mu^E = \sum_{i=1}^n RT \ln \gamma_i$$

Si ottiene quindi:

$$\gamma_i = \exp(\bar{g}^E / RT)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i$$

## EQUILIBRIO DI FASE

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^v$$

$$\hat{f}_i^L = x_i f_i \gamma_i = x_i P^{SAT} \gamma_i \quad (\varphi = 1)$$

$$\hat{f}_i^v = \gamma_i \hat{\varphi}_i P = \gamma_i P \quad (\Phi = 1)$$

$$\gamma_i P = x_i P^{SAT} \gamma_i$$

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i P}{x_i P^{SAT}}$$

### NOTAZIONE

$x_i$  = LIQUIDO

$\gamma_i$  = GAS