

Capitolo 1 Introduzione.

1.1 Statica e dinamica.

Se versiamo acqua calda e acqua fredda in un contenitore rigido (ad esempio, una pentola d'acciaio), che rendiamo poi chiuso, cioè non in grado di scambiare materia con l'ambiente (ad esempio, attraverso un coperchio), e termicamente isolato (ad esempio, rivestendo pentola e coperchio con un isolante termico, come la lana di roccia), l'acqua, che inizialmente era in moto convettivo e aveva una temperatura non uniforme, nel recipiente chiuso perverrà ad uno stato di quiete (equilibrio meccanico) e raggiungerà una temperatura uniforme e costante nel tempo (equilibrio termico). In generale, se prendiamo un sistema fisico complesso (cioè composto da un numero elevatissimo di componenti fondamentali, come gli atomi) e lo isoliamo nel modo detto sopra, il sistema si evolverà fino a raggiungere uno stato, detto di equilibrio, dopo di che il sistema cesserà di evolvere, cioè il suo stato rimarrà inalterato nel tempo. Queste regole generali di comportamento dei sistemi del tipo suddetto sono contenute nella *termodinamica*, in particolare nelle sue due leggi. La prima legge stabilisce che l'energia di un sistema isolato è costante, così che essa, anche se si può trasformare da una forma all'altra, non si può creare né distruggere. La seconda legge stabilisce che un sistema isolato, partendo da un definito stato iniziale, tende a evolversi verso uno stato di equilibrio stabile univocamente determinabile.

Quindi, in definitiva, la termodinamica ci dice che un sistema isolato si evolve in modo da conservare la sua energia e che la sua evoluzione è diretta verso un ben definito stato finale di equilibrio. Se però vogliamo studiare in che modo e quanto velocemente un sistema si evolve, la termodinamica non ci è di alcun aiuto. Infatti, nonostante il suo nome, che è quindi fuorviante, la termodinamica è la scienza che studia i sistemi complessi in equilibrio, ed è quindi di scarso aiuto nello studio delle *trasformazioni*, cioè dei processi che conducono a uno stato di equilibrio e che avvengono quindi in assenza di equilibrio. Per esempio, nell'esempio precedentemente considerato, la termodinamica ci dice che alla fine l'acqua raggiungerà una temperatura finale di equilibrio, potrà predire quale sarà questa temperatura, ma non ci può dire quanto tempo ci vorrà per raggiungerla.

Si sarebbe portati a concludere che la termodinamica ha una scarsa utilità pratica, considerato che i sistemi che ci circondano in generale sono ben lontani dall'essere in stati di equilibrio. In particolare, e ad esempio, il nostro corpo è pressoché costantemente in disequilibrio termico con l'ambiente circostante, poiché la sua temperatura di 37 gradi centigradi è raramente uguale a quella dell'ambiente stesso. In realtà, la nostra conclusione sarebbe sbagliata poiché attraverso la termodinamica è possibile esprimere un insieme di limitazioni cui devono sottostare i processi reali che si considerano. Per esempio, quando è in vita, il nostro corpo riesce a mantenere il suo stato di disequilibrio soltanto a spese di un insieme di trasformazioni che richiedono una certa quantità di energia, che assumiamo col cibo. Ora, tramite la termodinamica è possibile valutare qual è questa quantità minima di energia (metabolismo basale), necessaria alla sopravvivenza. E non è poco.

1.2 Definizioni fondamentali.

In questo libro ci occupiamo dello studio di sistemi fisici molto complessi a livello microscopico, composti da un numero elevatissimo di componenti (atomi o molecole), in condizioni di equilibrio macroscopico. Questo è il soggetto della *termodinamica di equilibrio*.¹ In particolare, è di fondamentale interesse la valutazione degli scambi di lavoro, calore e materia tra tali sistemi e l'ambiente e - come si vedrà - l'entità di tali scambi è spesso facilmente esprimibile in termini di variazioni di opportune proprietà del sistema.

Relativamente alla natura dei sistemi considerati, si pongono le seguenti importanti ipotesi:

- 1) che tali sistemi abbiano caratteristiche tali da poter essere considerati *continui*²;
- 2) che le proprietà di tali sistemi siano indipendenti dalla loro storia passata: siano cioè sistemi privi di memoria³.

Nel seguito, definiamo tutti i termini specifici che incontreremo nel seguito del testo.

Sistema - Si intende per *sistema* la parte finita di un universo fisico, reale o idealizzato, con contorno reale o ideale, eventualmente variabile nel tempo, che viene presa in particolare considerazione nell'ambito di uno specifico problema.

Da questa definizione si vede che la scelta di ciò che viene chiamato "sistema", in un particolare problema, è abbastanza arbitraria: di norma, una buona scelta in tal senso dà luogo a una certa semplificazione formale del problema stesso.

Ambiente - Si intende per *ambiente* il complemento del sistema rispetto all'universo considerato. In altre parole, l'ambiente è *il resto dell'universo*.

Sistemi aperti e sistemi chiusi - Si intende per *sistema aperto* un sistema che può scambiare materia con l'ambiente. Si intende per *sistema chiuso* un sistema che *non* può scambiare materia con l'ambiente.

Sistemi isolati - Si intende per *sistema isolato rispetto ad una certa forma di energia* un sistema che non può scambiare con l'ambiente quella forma di energia. Si intende per *sistema isolato (in generale)* un sistema che non può scambiare alcuna forma di energia con l'ambiente.

Dato che la materia "contiene" comunque energia⁴, esiste comunque uno scambio di energia connesso con uno scambio di materia e quindi un sistema isolato è necessariamente chiuso e un sistema aperto è necessariamente non isolato. Quindi, nel seguito, si dirà *isolato* invece di *chiuso e isolato e aperto* invece di *aperto e non isolato*.

Nelle ultime due definizioni si ammette implicitamente l'esistenza di contorni che possano impedire scambi di materia e di contorni che possano impedire scambi di energia. In

¹ Nel seguito la parola "termodinamica" sarà indicata per brevità come "TD".

² Questa ipotesi permette di fare uso degli strumenti fisico-matematici- piuttosto semplici - usati per la trattazione dei continui.

³ Ad esempio, vetri ed acciai non soddisfano a tale proprietà poiché alcune loro importanti caratteristiche dipendono fortemente dai trattamenti subiti.

⁴ Quella associata ai moti delle particelle che la costituiscono e alle loro interazioni.

generale, la natura di tali contorni dipende dalle caratteristiche della materia o della forma di energia il cui scambio si vuole impedire.

Si considerino ad esempio e a questo riguardo le coibentazioni termiche (pareti di thermos, rivestimenti di lana di roccia) che impediscono⁵ gli scambi termici; agli isolamenti elettrici, che impediscono gli scambi di carica elettrica (e quindi di energia elettrica); alle pareti opache, che impediscono gli scambi di radiazioni luminose; alla pareti rigide, che impediscono le variazioni di volume e gli scambi di energia meccanica ad esse associati; alla carta da filtro, che impedisce il passaggio di particelle solide con dimensioni superiori a certi valori ecc.

Sistemi omogenei - Si dice che, ad un certo istante⁶, un sistema è *omogeneo rispetto ad una certa grandezza fisica scalare locale*⁷ quando, nell'istante considerato, questa grandezza ha lo stesso valore in tutti i punti del sistema⁸. Un sistema si dice *omogeneo* (in generale) se è omogeneo rispetto a tutte le grandezze fisiche locali di interesse nell'ambito del problema che si considera.

Sistemi stazionari - Un sistema si dice *stazionario rispetto ad una o più grandezze locali in esso definite* quando, in ciascun punto del sistema, tali grandezze non variano nel tempo.

Stati di equilibrio omogeneo - L'esperienza mostra l'esistenza di sistemi che ammettono stati caratterizzabili con un numero molto piccolo di grandezze fisiche locali, che non dipendono dalla storia passata del sistema, che sono in esso uniformi e che si mantengono costanti nel tempo⁹.

Tali stati sono sperimentalmente riproducibili imponendo al sistema adeguati valori di tali grandezze e sono detti *stati di equilibrio omogeneo* dei sistemi considerati.

Variabili di stato - Un generico stato di equilibrio omogeneo di un sistema si considererà allora individuato da una n-pla $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ di grandezze fisiche¹⁰, dette *variabili di stato di equilibrio* o, per brevità, *variabili di stato*.

Proprietà di stato - Qualsiasi altra grandezza fisica relativa ad un sistema TD in uno stato di equilibrio omogeneo si dice *proprietà di stato del sistema*. Tali proprietà di stato vengono ad essere funzioni solo delle variabili di stato scelte per la rappresentazione del sistema. Formalmente, si può scrivere:

⁵ O, quanto meno, rendono di entità trascurabile nel contesto considerato.

⁶ Nei **processi** che avvengono nei sistemi di nostro interesse, cioè nelle trasformazioni di tali sistemi nel tempo, lo stato TD dei sistemi stessi varia, in generale, istante per istante.

⁷ Ciò relativa all'elemento di sistema esistente nell'intorno di un generico punto. Si pensi come esempio alla temperatura, alla pressione, alla densità ecc. Nel seguito, salvo avviso del contrario, ci si riferirà sempre a grandezze locali scalari, pur se in molti problemi che noi non tratteremo è necessario definire e fare uso anche di grandezze locali vettoriali e tensoriali.

⁸ Equivalentemente e ricorrentemente si usa anche dire che la grandezza locale considerata è **uniforme** nel sistema.

⁹ Sussiste il problema di determinare quali e quante siano le grandezze locali significative di un dato sistema e se un generico stato omogeneo stazionario di un sistema si possa ritenere di equilibrio nel senso detto. La risposta a questi quesiti è in generale dettata dall'esperienza e comunque verificabile a posteriori nel senso che, se si trascurano nella descrizione di un sistema una o più variabili significative o se gli stati stazionari ritenuti di equilibrio non lo sono, si ottengono previsioni che non vengono verificate sperimentalmente.

¹⁰ Come si è detto, noi considereremo solo grandezze fisiche scalari, ma questa scelta non rappresenta una limitazione intrinseca della termodinamica di equilibrio. Vedremo inoltre che tali grandezze devono essere tra loro indipendenti e che esiste anche una certa arbitrarietà nella loro scelta.

$$\begin{pmatrix} \text{generica propriet\`a di stato } f \\ \text{relativa al sistema considerato} \end{pmatrix} = f(X_1, X_2, \dots, X_n).$$

Trasformazioni di equilibrio - E' di fondamentale importanza per lo studio delle trasformazioni reali dei sistemi TD definire una classe di trasformazioni ideali, dette *trasformazioni di equilibrio*, definite come successioni continue di stati di equilibrio e rappresentabili quindi come linee continue¹¹ nello spazio delle variabili di stato del sistema.

Dal punto di vista operativo, un processo reale tende a diventare una trasformazione di equilibrio quando, agendo opportunamente sui vincoli di trasformazione, si fa tendere a zero la velocità di variazione delle variabili di stato e, conseguentemente, gli stati reali di trasformazione, che sono stati di *non equilibrio*¹², tendono a diventare stati di equilibrio.

Per questa ragione processi reali che si approssimano a processi di equilibrio sono detti *quasi statici*.

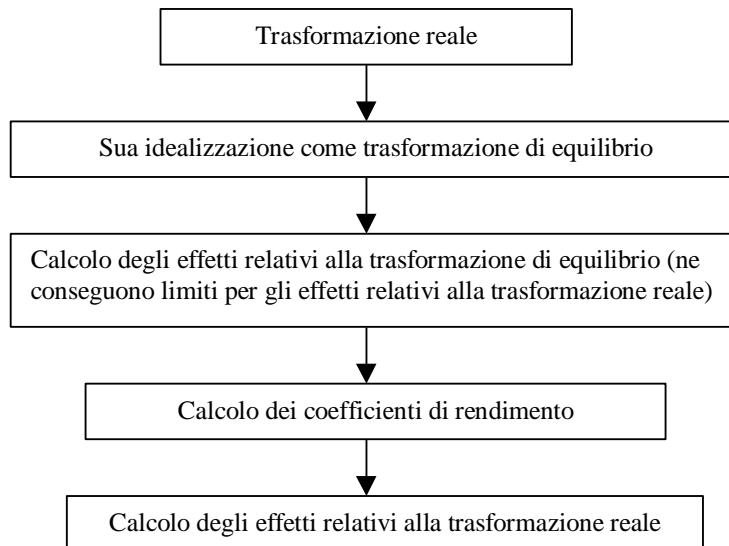


Figura 1.2.1 – Utilità e uso delle trasformazioni di equilibrio

L'importanza delle trasformazioni d'equilibrio - definite nei termini detti - sta nel fatto, ampiamente dimostrato nel seguito, che *le quantità di calore, di lavoro e di materia scambiate nel corso di una generica trasformazione di equilibrio sono facilmente valutabili e rappresentano valori limite¹³ per le analoghe quantità relative al processo reale di cui quella trasformazione d'equilibrio è idealizzazione*.

¹¹ E in generale anche regolari.

¹² Per una soddisfacente descrizione di tali stati di non equilibrio di un dato sistema si richiede un numero di variabili maggiore rispetto a quelle relative ad uno stato di equilibrio del medesimo sistema: in particolare devono introdursi variabili vettoriali e tensoriali e si perde in generale l'uniformità delle grandezze scalari locali.

¹³ Superiori od inferiori a seconda dei casi.

Partendo da questi valori limite, si può ottenere poi una migliore valutazione delle quantità dette relative al processo reale moltiplicando i valori limite detti per opportuni coefficienti che tengano conto del fatto che la trasformazione reale considerata *non* è d'equilibrio.

La valutazione di tali coefficienti è piuttosto complessa, richiede informazioni piuttosto dettagliate, non solo TD, sulla natura del sistema e delle trasformazioni che si considerano e conseguentemente non è un problema di dominio della TD di equilibrio (vedi **figura 1.2.1**).

Trasformazione di parziale equilibrio - Intenderemo per *trasformazione di equilibrio rispetto ad una e comunque non a tutte le variabili di stato del sistema considerato* una trasformazione *non* di equilibrio nel corso della quale solo la variabile o le variabili considerate si mantengono uniformi e variabili con continuità nel tempo. Affinché una trasformazione possa idealizzarsi di equilibrio rispetto a certe variabili e non di equilibrio rispetto ad altre è necessaria una dipendenza debole delle prime variabili dalle seconde nel corso della trasformazione che si considera.

Sistemi non omogenei e ipotesi di equilibrio locale - Ad un sistema *non* omogeneo con proprietà fisiche locali variabili con continuità da punto a punto non possono applicarsi convenientemente le definizioni finora considerate e tipiche di sistemi chiusi omogenei e fermi rispetto al riferimento scelto¹⁴. Per uno studio soddisfacente di tali sistemi si può fare l'importante ammissione che lo stato TD "locale" del sistema sia uno stato di equilibrio, cioè che nell'intorno del generico punto P con coordinate TD locali $(X_1, X_2, \dots, X_n)_P$, la generica proprietà di stato $f(X_1, X_2, \dots, X_n)_P$ assuma gli stessi valori che assumerebbe in un sistema chiuso omogeneo e di dimensioni finite individuato dalle stesse variabili (X_1, X_2, \dots, X_n) e fermo nel riferimento scelto. L'importanza di tale ammissione sta nel fatto che il legame $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ si può in generale determinare sperimentalmente in modo soddisfacente solo per sistemi chiusi omogenei e di dimensioni finite fermi rispetto al riferimento scelto..

Come dimostrato nell'**Appendice A2**, l'ipotesi di equilibrio locale è accettabile nella realtà in trasformazioni durante le quali non si generino nel sistema considerato gradienti (sia spaziali che temporali) elevati delle proprietà fisiche locali. Ciò accade quando le variazioni indotte nelle proprietà del sistema e dovute a gradienti macroscopici di tali proprietà sono inferiori a quelle legate alle fluttuazioni termiche.

1.3 Grandezze estensive, specifiche, molari, intensive.

Una proprietà TD di stato F relativa ad un certo sistema di massa M omogeneo (cioè con proprietà locali uniformi) si dice *estensiva* quando dipende linearmente dalla massa del sistema stesso. Se la F è estensiva, è utile introdurre le grandezze massiche e molari, riferite rispettivamente all'unità di massa convenzionale e a quella molare. Tali grandezze si usano indicare con la lettera minuscola.

¹⁴ Il caso di fluidi in movimento, tuttavia, è facilmente riducibile a quello di fluidi fermi tramite un opportuno cambio di coordinate.

Come esempio e riferendoci ad un sistema costituito da 5 litri d'acqua in condizioni (T, P) ordinarie si ha:

	simbolo	Valore e unità di misura
Volume del sistema	V	5 lt
Volume massico	v	1 lt/Kg
Volume molare	v	18 lt/Kgmole

Per le cose dette, vale in generale la relazione:

$$F = M \times f, \quad (1.3.1)$$

cioè

$$(grandezza estensiva) = (\text{massa}) \times (\text{grandezza massica}),$$

oppure

$$F = N \times f, \quad (1.3.2)$$

cioè

$$(grandezza estensiva) = (\text{massa in unità molari}) \times (\text{grandezza molare}),$$

da scriversi, evidentemente, in unità coerenti.

Nel caso del sistema prima considerato, si ha ad esempio:

$$V(lt) = M(Kg) \times v(lt/Kg) = N(Kgmole) \times v(lt/Kgmole)$$

cioè

$$5 \text{ lt} = 5 \text{ Kg} \times 1 \text{ lt/Kg} = 0.278 \text{ Kgmole} \times 18 \text{ lt/Kgmole}.$$

Si denominano *intensive* le grandezze TD *locali*, come pressione (P), temperatura (T) e composizione locale molare (x)¹⁵.

Per quanto riguarda i sistemi con proprietà locali *non uniformi*, considereremo solo due situazioni estreme:

- 1) che in essi le proprietà TD considerate varino in modo continuo da punto a punto;
- 2) che essi siano costituiti da più famiglie di sottosistemi¹⁶, con la caratteristica che ai sistemi di ciascuna famiglia competano proprietà TD intensive uniformi e uguali tra loro e che una o più di tali proprietà siano diverse, da famiglia a famiglia, in misura finita¹⁷.

¹⁵ $x=(x_1, x_2, \dots, x_n)$ rappresenta la n -pla delle frazioni molari degli n componenti presenti nel sistema ed è indicativa della composizione locale del sistema.

¹⁶ Sia il numero di famiglie che il numero dei sottosistemi che compongono una singola famiglia devono essere non grandi.

¹⁷ Non si considereranno quindi i cosiddetti **sistemi dispersi**, ai quali competono situazioni intermedie tra le due situazioni considerate e per i quali vanno considerate come variabili TD significative anche l'area della superficie di contatto tra i vari sottosistemi e le forze che attraverso essa si esercitano (come ad esempio la tensione superficiale). Un esempio di sistema disperso può essere una schiuma di acqua e saponi.

Esempio di un sistema di tipo (a) può essere un recipiente contenente acqua, con pressione e temperatura uniformi nella generica sezione orizzontale e variabili con continuità (ad esempio linearmente) in senso verticale. In questo tipo di sistemi, la generica proprietà estensiva F si valuterà come integrale, facendo uso del postulato di equilibrio locale, nei termini:

$$F = \int_M f dM = \int_V f \rho dV, \quad (1.3.3)$$

essendo f e ρ (densità) funzioni di punto.

Esempio di un sistema di tipo (b) può essere un sistema costituito da un bicchiere contenente acqua in cui galleggia una famiglia di cubetti di ghiaccio. L'acqua e la famiglia di cubetti di ghiaccio hanno la stessa temperatura ($0^\circ C$) e la stessa pressione (1 atm), ma hanno densità che differiscono in misura finita ($\rho_{\text{ghiaccio}} = 0.9 \rho_{\text{acqua}}$).

Chiameremo *sistemi eterogenei* i sistemi di questo tipo e *fase* ognuna delle famiglie dette. Nel caso specifico considerato nell'esempio precedente si hanno due fasi: una solida, costituita dalla famiglia di cubetti di ghiaccio, e l'altra liquida, costituita dall'acqua.

Per questo tipo di sistemi, la generica proprietà estensiva F si valuterà come sommatoria delle F relative alle singole fasi α_i che costituiscono il sistema:

$$F = \sum_{i=1}^n F(\alpha_i). \quad (1.3.4)$$

Letture aggiuntive

E.P. Gyftopoulos and G.P. Beretta, *Thermodynamics. Foundations and Applications*, Dover, New York (1991). Capitolo 2. Questa è una trattazione molto originale della termodinamica, in particolare la definizione di sistema e di stato termodinamico è diversa da quella data in tutti gli testi.

Capitolo 2 Sviluppo Storico della Termodinamica.

2.1 La prima legge.

La prima legge della termodinamica, cioè l'affermazione della conservazione dell'energia, fu formulato soltanto alla metà del 19^{mo} secolo, anche se il germe del concetto di energia e della sua conservazione è già contenuto implicitamente nel lavoro di Galileo Galilei alla fine del 16^{mo} secolo e in quello di Isaac Newton nel 17^{mo} secolo. In realtà, il principio di conservazione dell'energia meccanica (cioè dell'energia cinetica più l'energia potenziale) è contenuto implicitamente nelle equazioni del moto di Newton, come si vede studiando il moto di un pendolo idealizzato, in cui si osserva una continua conversione di energia cinetica in energia potenziale e viceversa. Tuttavia, fino alla metà del 1800, il principio di conservazione dell'energia veniva applicato solamente a processi in cui non vi erano scambi di calore, poiché non si era ancora capito che il calore è una forma di energia. Infatti, seguendo la teoria di Epicuro,¹ si pensava che il calore fosse un fluido indistruttibile e di massa nulla chiamato *calorico*.² Questo concetto era radicato così profondamente nel senso comune che fino alla prima metà dell'Ottocento non si fece alcun sforzo per collegare il calore che si produce per attrito con la perdita di energia meccanica che ne è alla base. Ciononostante, nel 17^{mo} e 18^{mo} secolo, i sostenitori della teoria del calorico fecero dei notevoli passi in avanti nella teoria dello scambio termico, introducendo concetti quali la capacità termica e la temperatura, che vengono correntemente usati ancor oggi.³

Per raggiungere una buona comprensione dello scambio termico bisogna tuttavia attendere fino all'inizio del 19^{mo} secolo, con l'avvento sulla scena di Sadi Carnot,⁴ un ufficiale del genio militare dell'esercito francese. Carnot giunse alla conclusione che, alla base della sconfitta di Napoleone, c'era l'inferiorità industriale francese e si mise quindi a studiare le caratteristiche della macchina a vapore⁵, nell'intento di migliorarne le prestazioni. Quando col suo lavoro, pubblicato nel 1824, Carnot rivelò l'esistenza di una *inefficienza* intrinseca nella conversione di calore in lavoro, si rese conto, cioè, che solo una certa frazione del calore prodotto può essere convertita in lavoro, si mise in moto una rivoluzione intellettuale che cambiò radicalmente il modo di pensare in quel campo.

Occorre comprendere che Carnot fu uno dei leader di una rivoluzione sociale. Egli si rese conto che, a causa della sua maggiore economicità ed affidabilità, la macchina a vapore,

¹ Epicuro e i suoi seguaci sostenevano che il calore è una sostanza volatile emanata dai corpi incendiati.

² Il termine *calorico* fu coniato da Francis Bacon, che scrisse "la trasmissione del calore, in virtù della quale una sostanza avvicinata ad un corpo caldo si riscalda, non deve essere confusa con la forma o l'essenza del *calorico*. Infatti, essere caldi ed essere capaci di riscaldare non sono sinonimi: lo dimostra il fatto che si può produrre calore a mezzo dell'attrito."

³ Basti qui citare alcuni nomi di scienziati che fornirono contributi essenziali nel merito: A.L. Lavoisier, P.S. Laplace, L.J. Gay-Lussac, P.L. Dulong, A. Petit, J. Black, H. Davy, B.T. Rumford, A. Avogadro, V. Regnault e S. Carnot.

⁴ Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) fu un fisico e ingegnere francese, figlio, fratello e nipote di grandi statisti. Il padre lo chiamò Sadi in onore del grande poeta persiano del 13^{mo} secolo, Saadi di Shiraz.

⁵ La macchina a vapore, perfezionata da James Watts all'inizio del 19^{mo} secolo, è una macchina che converte in lavoro meccanico il calore ottenuto a spese dell'energia immagazzinata nel combustibile. Tale energia immagazzinata può essere di natura chimica, quando i combustibili sono fossili, come il carbone e il petrolio, o nucleare, quando i combustibili sono dei materiali fissili, quali l'uranio e il plutonio. Nelle macchine a vapore del 19^{mo} secolo il lavoro meccanico era generato dal moto di un pistone causato da vapore in pressione ottenuto dalla combustione del carbone. Le macchine a vapore moderne sono usualmente collocate nelle centrali termiche, che producono energia elettrica convertendo il calore generato dalla combustione (o dalla fissione nucleare) in energia cinetica del vapore. Tuttavia, il pistone della vecchia macchina a vapore è stato sostituito da una turbina, che converte l'energia cinetica del vapore in pressione in energia di rotazione delle pale e successivamente in energia elettrica.

come fonte energetica, avrebbe preso il posto del lavoro umano, del lavoro animale, del vento e dell'acqua. Oggi le prime macchine a vapore ci appaiono come delle vecchie ferraglie, simboli ingombranti della povertà e dello squallore che accompagnarono gli inizi della rivoluzione industriale, così come ci sono stati descritti da Charles Dickens in molti dei suoi romanzi. Carnot tuttavia vedeva nella macchina a vapore un motore universale che avrebbe allargato gli orizzonti sociali ed economici dell'umanità. Ai suoi occhi, e agli occhi dei suoi contemporanei, le macchine a vapore erano le ali delle aspirazioni dell'umanità e non è detto che, dopo tutto, non avesse ragione.

Sadi Carnot fu, in un primo tempo (poi cambiò idea), un fermo sostenitore della teoria del calorico. A suo parere, il calorico circolerebbe all'interno di una macchina a vapore, dalle zone ad alta temperatura a quelle a bassa temperatura, facendo così ruotare l'albero a camme e comportandosi nello stesso modo dell'acqua di in un mulino che, nel precipitare da zone più alte a zone più basse, fa girare una ruota dentata e produce lavoro. Proprio come la quantità d'acqua in un mulino rimane costante mentre circola, così, Carnot credeva, anche la quantità di calorico rimane costante nel fluire da zone calde a zone fredde. Questo modello della conduzione del calore, anche se sbagliato, contiene, come vedremo nel prossimo capitolo, una grande intuizione. Forse per questo motivo, nonostante l'ipotesi di partenza fosse erronea, la conclusione di Carnot è corretta e costituisce oggi la base della cosiddetta seconda legge della termodinamica. Carnot si rese conto che ogni conversione di calore in lavoro ha, già in linea di principio, una limitazione intrinseca. Questa legge e le sue conseguenze saranno discusse nel prossimo paragrafo.

La teoria del calorico cominciò traballare nella prima metà del 19^{mo} secolo, anche se fin dal 1561 Francis Bacon sosteneva che il calore "è un movimento espansivo, combattuto, che opera nelle molecole del corpo". Secondo tale, cosiddetta, *teoria delle ondulazioni*, le molecole di un corpo sono animate da un moto, rapidissimo e di piccolissima ampiezza, che produce calore e viene trasmesso a distanza per mezzo di un fluido perfettamente elastico, detto *etero*. In questa *teoria dinamica del calore*, o *termodinamica*, tutti i fenomeni termici vengono ridotti ad una causa unica, cioè al movimento suddetto: i corpi più caldi sono composti da molecole che vibrano con maggior rapidità e ampiezza che nei corpi più freddi. In tal modo divenne naturale, nella seconda metà del 19^{mo} secolo, accettare che il calore sia una forma di energia. La prima persona che osservò che il calore non è una sostanza, e che quindi non si conserva, fu Benjamin Thompson, uno scienziato americano di nascita, che più tardi diventò conte Rumford di Bavaria. Nel corso delle guerre napoleoniche, Thompson osservò che, quando si alesano i cannoni, la loro temperatura sale, e concluse che il flusso di calore che ne è responsabile è dovuto al lavoro dissipato. Più tardi, l'idea che il calore sia una forma di energia fu avanzata anche dall'inglese Humphry Davy, dal francese Édouard Seguin e dal tedesco Julius Robert von Mayer, ma l'ipotesi fu provata in modo incontestabile solo nel 1849, grazie agli esperimenti condotti da James Prescott Joule, un ricercatore figlio di un ricco produttore di birra di Manchester.⁶

Qualche anno più tardi, due grandi fisici, l'irlandese Lord Kelvin e il tedesco Clausius,⁷ si resero conto che i due principi enunciati da Carnot e da Joule si potevano riassumere nelle due leggi della termodinamica, dando così forma alla visione del mondo

⁶ L'esperimento di Joule consisteva nel mostrare che, azionando un agitatore rotante immerso nell'acqua contenuta in un serbatoio adiabatico (cioè isolato termicamente), se ne provoca l'aumento di temperatura, e che tale aumento raddoppia o triplica se il tempo di funzionamento dell'agitatore raddoppia o triplica. Un simile esperimento fu condotto nel 1842 da von Mayer, senza però indicare la quantità di energia impiegata.

⁷ Prima di essere nominato prima baronetto e poi "peer" d'Inghilterra, Lord Kelvin (irlandese in origine) si chiamava William Thomson. Anche Clausius non è il nome originale dello scienziato tedesco, che si chiamava in realtà Rudolf Gottlieb.

(perlomeno di quello macroscopico e non relativistico) che abbiamo oggi. La prima legge stabilisce che l'energia di un sistema può essere variata sia attraverso scambi di lavoro che attraverso scambi di calore (e dunque rimane costante in assenza di tali scambi), mentre la seconda legge riconosce l'esistenza di una dissimmetria fondamentale in natura: *mentre il lavoro si può convertire completamente in calore, il processo opposto non è possibile* (cioè esistono ben precisi limiti alla possibilità di conversione del calore in lavoro). In particolare, la visione più ambiziosa è forse quella di Lord Kelvin, il quale tentò di spiegare tutti i fenomeni esclusivamente in termini di energia e delle sue trasformazioni e interpretò gli atomi (e, diremmo noi, tutte le particelle elementari) come manifestazioni dell'energia.⁸

Fu solo alla fine del 19^{mo} secolo che si giunse ad una comprensione completa delle leggi della termodinamica, in particolare della seconda legge, grazie al lavoro del fisico austriaco Ludwig Boltzmann. A quel tempo, con l'affermarsi del modello atomistico della realtà, si fece strada la convinzione che ci dovesse essere un collegamento tra la termodinamica e la struttura elementare della materia e anzi che la termodinamica non si poteva dire completa finché non si fosse scoperta questa connessione. Fu Boltzmann che stabilì questo legame, mostrando che, come descritto nella Sezione 2.5, gli atomi componenti un sistema complesso si possono muovere in due modi: un moto coerente, quando gli atomi si muovono all'unisono con la stessa velocità vettoriale, e uno incoerente, quando si muovono in modo caotico. La prima modalità si traduce in una energia meccanica macroscopica, legata al movimento del corpo intero (cioè quando tutti gli atomi si muovono all'unisono), mentre la seconda corrisponde ad una energia cosiddetta “interna”, immagazzinata sotto forma di energia cinetica e potenziale delle fluttuazioni di velocità e posizione degli atomi che costituiscono il corpo, ma che non si traduce in alcun movimento macroscopico. Sebbene fosse di una chiarezza scientifica straordinaria e unificasse, in pratica, tutta la fisica conosciuta, la teoria di Boltzmann fu accettata solo assai più tardi, quando il modello atomistico della realtà divenne incontrovertibile.⁹

Dunque, possiamo concludere che la prima legge della termodinamica¹⁰ può esprimersi nei termini seguenti:

- **L'energia totale E si conserva,**

dove per energia totale si intende la somma di energia meccanica, E_M , e energia interna, U .

Ovviamente, questi due tipi di energia corrispondono alle due modalità con cui l'energia si può trasportare, l'uno coerente e l'altro incoerente, cioè, rispettivamente, il lavoro e il calore. Quindi, definendo positivi il lavoro W e il calore Q quando entrano nel sistema e ne fanno aumentare l'energia, la prima legge si può formulare nei termini:

⁸ Il concetto di energia ispirò profondamente l'animo religioso di Lord Kelvin (che oltretutto conosceva bene le filosofie orientali), poiché l'energia del mondo è costante eppure è la causa di ogni movimento. Dunque l'energia, secondo Kelvin, coincide con il primo motore immobile di Aristotele e, insieme, col Dio di Ibn Senna (Avicenna), Moishe ben Maimon (Maimonide) e Tommaso d'Aquino. C'è di più: nella teoria inflazionistica del Big Bang l'energia totale dell'universo è zero e dunque il Dio di Lord Kelvin sarebbe piuttosto simile al Nulla della filosofia di Lao Tzu e Chwang Tzu.

⁹ Molti dei contemporanei di Boltzmann non credevano nel modello atomistico della realtà, poiché non riuscivano a conciliare la convinzione dell'esistenza di una Provvidenza, come conseguenza della quale il mondo deve avere una finalità, con una materia costituita da atomi in moto caotico ed imprevedibile, e quindi apparentemente privi di finalità.

¹⁰ Si noti che la prima legge fu scoperta dopo la seconda legge.

$$\boxed{\Delta E = W + Q}. \quad (2.1.1)$$

In particolare, quando il sistema in esame è fermo o, più in generale, quando si possono trascurare le variazioni di energia meccanica (vedi esempi sotto), otteniamo:

$$\boxed{\Delta U = W + Q}. \quad (2.1.2)$$

L'impatto della prima legge fu straordinario, poiché significò reinterpretare tutti i processi fisici conosciuti alla luce della conservazione dell'energia. Inoltre, è bene sottolineare che, anche se oggi la prima legge sembra banale, essa in realtà fu scoperta contemporaneamente ad altre teorie che sono oggi considerate assai più complesse, come la teoria dell'elettromagnetismo di Maxwell.

La termodinamica si può in definitiva riassumere nel lavoro di Carnot e in quello di Boltzmann: il primo parte dalla macchina a vapore, allora il simbolo della società industriale, mentre il secondo parte dall'atomo, il simbolo del fondamentalismo scientifico del tempo.

2.1.1 L'equivalente meccanico del calore.

I sostenitori della teoria del calorico avevano compreso, fin dal 18^{mo} secolo, il suo legame con la temperatura¹¹ definendo una grandezza “fisica”, detta **caloria**, come la quantità di calorico necessaria per innalzare di 1 °C (da 14.4 °C a 15.5 °C) la temperatura di 1 g di acqua a pressione atmosferica.¹² L'idea è che, così come aggiungendo della massa ad un corpo se ne cambia il peso, aggiungendo del calorico se ne cambia la temperatura. Come abbiamo visto, nel 1849, Joule misurò l'equivalente meccanico del calore (cioè il lavoro necessario per innalzare di 1 grado Fahrenheit una libbra d'acqua); in seguito, tramite misure sofisticate, si pervenne al valore seguente, superiore di meno dell'1% rispetto a quello ottenuto da Joule:

$$\boxed{1\text{cal} = 4.186\text{J}} \quad (2.1.4)$$

Esempi:

- L'acqua che cade da una altezza di 100 m all'impatto col suolo aumenta la sua temperatura di 0.25 °C.
- Scaldare 1 lt d'acqua di 10 °C equivale a sollevare di 40 m una massa di 100 kg..
- L'energia liberata dalla combustione di 1g di benzina è 46kJ, e dunque è pari all'energia necessaria per sollevare 100 kg per 47 m (vedi esempio precedente). Incidentalmente, il contenuto energetico di una merendina tipo pan di Spagna da 100 g è 383 kcal = 1600 kJ.

In questi esempi abbiamo applicato il bilancio: $\Delta E = m_a c_a \Delta T_a = MgH$, dove ΔE è la variazione di energia (dovuta a calore o lavoro), m_a la massa dell'acqua, $c_a = 1 \text{ cal/g °C}$ il calore specifico dell'acqua (cioè il calore che si deve fornire ad 1 g di acqua per aumentarne la temperatura di 1 °C), ΔT_a la differenza di temperatura dell'acqua, M la massa dell'oggetto, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ l'accelerazione di gravità e H l'altezza.

¹¹ Il concetto di temperatura era noto da tempo. Infatti, il primo termometro, chiamato termoscopio, fu realizzato da Galileo Galilei nel 1607.

¹² Questa definizione è dovuta al medico e chimico francese Nicolas Clement intorno al 1820.

2.2 La seconda legge.

La seconda legge della termodinamica riconosce l'esistenza di una dissimmetria fondamentale in natura, per cui certi processi possono avvenire soltanto in un verso. Aspetti di questa dissimmetria sono ovunque: una minestra calda si raffredda riscaldando il piatto in cui è stata versata ed evaporando, mentre non succede mai che la minestra si riscaldi ancor di più raffreddando il piatto e facendo condensare vapor d'acqua dall'ambiente; una pallina da tennis rimbalza finché non si ferma (e si riscalda come conseguenza della serie di urti), ma non si mette mai a saltare spontaneamente, raffreddandosi. Questi processi sono rappresentativi di fenomeni assai generali: il calore scorre dal caldo al freddo e l'energia cinetica e potenziale si possono convertire completamente in calore, mentre i processi inversi non sono possibili. Eppure, in tutti questi processi l'energia si conserva e dunque la prima legge è soddisfatta. Dunque, si deve concludere che l'energia talvolta si trasforma in un modo *irreversibile*, in modo tale cioè che alcuni processi che avvengono comunemente in un senso non possono avvenire in senso contrario.

Nella sua formulazione più tradizionale, la seconda legge della termodinamica, esprimendo delle impossibilità, è in forma di disequazione e non di equazione. Ad esempio, nella formulazione di Clausius, si afferma:

- **Non è possibile che l'unico risultato di un processo sia il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno caldo, senza l'apporto di lavoro esterno**

e, in un'altra formulazione (apparentemente diversa) dovuta a Kelvin, si afferma che:

- **Non è possibile che l'unico risultato di un processo sia la conversione completa in lavoro del calore proveniente da un'unica sorgente esterna.**

Nell'**esercizio E2.10** si dimostra come queste due formulazioni siano in realtà equivalenti. La seconda legge, nella formulazione di Kelvin, sottolinea la differenza di qualità tra lavoro e calore. Il lavoro si trasforma facilmente in altre forme di energia: in energia potenziale, sollevando un peso; in energia cinetica, accelerando un oggetto; in energia elettrica, azionando un generatore. Inoltre, il lavoro si può facilmente trasformare in calore, come si vede nell'esperimento di Joule e come accade quando istintivamente ci sfreghiamo le mani per scaldarle. Al contrario, il calore non si potrà mai convertire completamente in lavoro, anche se è possibile una conversione parziale, conversione che nella realtà sta diventando sempre più efficiente, grazie ai progressi della tecnologia, ma per la quale, come si è detto, la Termodinamica esprime ben precisi limiti teorici. Una centrale termoelettrica moderna, per esempio, riesce a convertire in energia elettrica il 45% del calore prodotto dalla combustione dei materiali fossili, mentre trent'anni fa se ne riusciva a convertire solo il 35%.

Vista da un punto di vista diverso, la dissimmetria intrinseca tra lavoro e calore è evidente nella storia dell'uomo. Basti pensare che, sin dalla scoperta del fuoco, l'uomo ha saputo convertire in calore l'energia chimica immagazzinata nei combustibili, mentre è solo recentemente che ha appreso a convertire tale energia in lavoro.

L'approccio classico alla seconda legge si fonda sugli studi effettuati sulla macchina a vapore. Si consideri, per esempio, una centrale termoelettrica: il calore liberato dalla

combustione è usato per scaldare dell'acqua e generare del vapore pressurizzato, il quale a sua volta accelera nei condotti di espansione ed è convogliato alle turbine. Qui, parte della sua energia cinetica si converte nel lavoro fatto sulle pale, che vengono quindi messe in rotazione generando energia elettrica grazie ad un alternatore, mentre la parte rimanente dell'energia del vapore è ceduta sotto forma di calore ad un serbatoio d'acqua fredda (un lago o un fiume). In generale, la macchina a vapore è un esempio di macchina termica ciclica a fluido, che consiste in un sistema TD chiuso e non isolato capace di scambiare calore con almeno due sorgenti a temperatura differente e di cedere lavoro meccanico all'ambiente tramite trasformazioni cicliche¹³ del fluido stesso¹⁴. Nel caso di una macchina funzionante tra due sorgenti di calore (vedi **figura 2.2.1**) il fluido circolante assorbe una quantità di calore $|Q_H|$ da una sorgente calda a temperatura T_H , ne cede una quantità $|Q_C|$ ad una sorgente fredda a temperatura T_C e produce un lavoro $|W|$. Ora, la prima legge stabilisce che

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|. \quad (2.2.1)$$



Figura 2.2.1

ottenuta facendo uso dell'equazione precedente. Dato che la seconda legge della termodinamica afferma che l'efficienza di una macchina termica non può mai essere pari al 100%, Q_C non può mai essere uguale a zero, cioè ci deve sempre essere uno scambio con un serbatoio freddo.

Si noti che la macchina termica può anche funzionare “al contrario”, estraendo cioè una quantità di calore $|Q_C|$ dalla sorgente fredda, scaricandone una quantità $|Q_H| > |Q_C|$ nella sorgente calda, ed assorbendo un lavoro $|W|$. In questo caso, si dice che la macchina termica funziona da frigorifero o da pompa di calore.

È istruttivo andarsi a leggere quel che pensava Carnot al riguardo. Come abbiamo visto, l'ingegnere francese pensava che la macchina a vapore fosse simile ad un mulino, in cui a scorrere, invece che l'acqua, fosse il calorico. Come l'acqua di un mulino scorre dall'alto verso il basso, così il calorico di una macchina a vapore scorre dal caldo al freddo. In altre parole, ci vuole sempre una differenza di potenziale per produrre lavoro, sia questa una differenza di quota, nel caso di un mulino ad acqua, o una differenza di temperatura, nel caso di una macchina a vapore.¹⁵ Ecco perché lo scambio con il serbatoio freddo è essenziale: senza di esso, non ci potrebbe essere il salto di temperatura, e quindi il lavoro necessario per muovere il pistone della macchina. La cosa sorprendente in tutto questo è che, anche se raggiunta usando una teoria sbagliata (quella del calorico), Carnot arrivò ad una conclusione

¹³ Trasformazioni in cui il sistema riattraversa periodicamente la stessa successione di stati TD, d'equilibrio o meno che siano.

¹⁴ Un esempio classico di ciclo ideale realizzato in una macchina termica è il ciclo a gas di Carnot.

¹⁵ Nella sua *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, pubblicata nel 1824, Carnot scrive: “La produzione di forza motrice [ovvero lavoro (n.d.t.)] è dunque dovuta nelle macchine a vapore non ad un consumo reale di calorico, ma al suo trasporto da un corpo caldo ad uno freddo”.

esatta. Anzi, come vedremo nel prossimo capitolo, il concetto di differenza di potenziale si può applicare a tutti i fenomeni di trasporto e ai processi dissipativi in genere.

2.3 L'entropia.

2.3.1 Trasformazioni di equilibrio.

Nel momento in cui cerchiamo di studiare una trasformazione termodinamica, come quelle che hanno luogo all'interno delle macchine termiche, ci scontriamo con un problema fondamentale: per il significato stesso della parola "trasformazione", le quantità termodinamiche che la caratterizzano, come la pressione e la temperatura, devono variare nel tempo e nello spazio. Ora, come abbiamo visto all'inizio del capitolo, la termodinamica è in grado di descrivere solamente gli stati di equilibrio, cioè quegli stati in cui le condizioni termodinamiche sono costanti nel tempo e uniformi nello spazio.¹⁶ Così, in termodinamica, quando noi diciamo che il nostro sistema a un certo istante ha pressione P e temperatura T , intendiamo dire che in quell'istante la pressione e la temperatura sono uniformi in ogni punto del sistema. Ora, poiché le caratteristiche di una trasformazione termodinamica si esprimono in termini di variazioni di pressione e temperatura (e delle altre eventuali variabili termodinamiche), ciò significa che, implicitamente, noi supponiamo di poter schematizzare una trasformazione come una successione di stati di equilibrio termodinamico, infinitamente vicini l'uno all'altro, ognuno dei quali caratterizzato da valori ben precisi delle variabili termodinamiche. Una trasformazione (ideale, come si è visto) di questo tipo si dice

trasformazione di equilibrio.

Detto questo, va però aggiunto che, anche se in teoria una qualsiasi linea congiungente due punti (per esempio, nel diagramma pressione-volume, o PV , di **figura 2.3.1**) rappresenta una trasformazione di equilibrio, tuttavia, in pratica, le trasformazioni di equilibrio realizzabili (o almeno approssimabili in modo ragionevole) in pratica sono soltanto due, e sono le trasformazioni *isoterme* e quelle *adiabatiche*. Infatti, la prima trasformazione è realizzabile mantenendo il sistema a contatto con un serbatoio di calore a temperatura costante e facendo ad esempio aumentare lentamente la pressione (ciò che si può fare mettendo il sistema in contatto con una serie di sistemi a pressione

crescente); in una trasformazione adiabatica, invece, il sistema è isolato termicamente e, con la stessa procedura di prima, si può far variare lentamente la pressione. Tutte le altre trasformazioni di equilibrio, invece, presuppongono che la temperatura vari in modo "programmato" e questo si può realizzare soltanto immaginando di mettere il sistema in contatto con una serie di serbatoi di calore a diversa temperatura, cosa, questa, piuttosto difficile a realizzarsi praticamente.

¹⁶Stazionarietà temporale e uniformità spaziale sono collegate. Infatti, se la pressione in un punto è maggiore che in un altro, si genera un flusso di materia volto a riequilibrare le pressioni e raggiungere l'equilibrio meccanico; nello stesso modo, ogni disomogeneità delle temperature genera un flusso di calore che tende a ristabilire l'equilibrio termico. Viceversa, se P e T sono uniformi, esse rimangono costanti nel tempo.

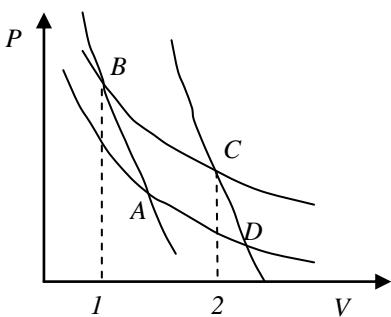


Figura 2.3.1

La constatazione della semplicità realizzativa delle trasformazioni isoterme ed adiabatiche portò Carnot a definire il “ciclo” che porta il suo nome che, nella **figura 2.3.1**, è rappresentato nel piano termodinamico PV come $ABCDA$. In tale ciclo, AB e CD rappresentano trasformazioni adiabatiche, mentre BC e DA rappresentano trasformazioni isoterme a temperatura T_H e T_C , rispettivamente.

Ora, Clausius mostrò che, con riferimento alla **figura 2.3.1**, ritenendo positivo il calore entrante nel sistema (e negativo quello uscente) e indicando con T la temperatura assoluta, si ottiene che

$$\frac{Q_{BC}}{T_H} = -\frac{Q_{DA}}{T_C} = \frac{Q_{AD}}{T_C} = \int_A^C \frac{dQ}{T}, \quad (2.3.1)$$

cioè che l'integrale di dQ/T dipende solo dagli estremi di integrazione (A e C) e non dal “cammino” che li unisce, considerando che i punti A e C sono gli estremi sia del cammino $A \rightarrow B \rightarrow C$ che del cammino $-(C \rightarrow D \rightarrow A)$. Ciò significa che dQ/T deve essere uguale al differenziale di una funzione potenziale termodinamica, che fu detta **entropia**¹⁷ e fu indicata con S . Si pone quindi $dS = dQ/T$. Va evidenziato ancora che stiamo parlando di trasformazioni di equilibrio, in cui, durante le trasformazioni isoterme, la temperatura del sistema si ritiene, istante per istante, uniforme e uguale a quella del serbatoio termico con cui il sistema è in contatto, mentre durante le trasformazioni adiabatiche la pressione del sistema si ritiene, istante per istante, uniforme e variabile molto lentamente, con continuità.

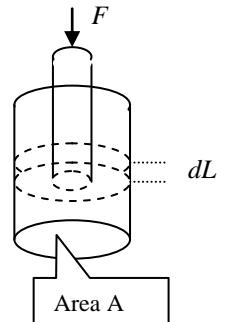


Figura 2.3.2

Prima di passare a dimostrare l'enunciato di Clausius, si noti che il piano PV , dove P rappresenta la pressione e V il volume occupato dal fluido, è particolarmente conveniente per rappresentare delle trasformazioni di equilibrio, perché il lavoro compiuto dal fluido in una trasformazione infinitesima in cui il fluido si espande con un aumento di volume dV è pari a PdV . Infatti, pensando per semplicità al gas rinchiuso in una camera cilindrica e chiusa da un pistone (vedi **figura 2.3.2**), il lavoro (negativo) compiuto dal gas che si espande in corrispondenza a uno scorrimento dL del pistone è uguale a $dW = -FdL$. Dato che la pressione è il rapporto tra forza e superficie, definita come forza per unità di superficie, $P = F/A$ e la variazione di volume è $dV = AdL$, otteniamo che $dW = -PdV$. Ovviamente, se il gas viene compresso, è l'ambiente che compie lavoro sul gas. Ad esempio, durante la espansione di equilibrio BC di **figura 2.3.1** il lavoro fatto dal gas (e dunque negativo) vale

$$W = - \int_{BC} PdV, \quad (2.3.2)$$

ed è uguale all'area del trapezoide $BC21$; quindi, sommando i contributi dei lavori scambiati nelle quattro trasformazioni che compongono il ciclo $ABCDA$, si ottiene che il lavoro totale W

¹⁷ dal greco *ἐν*, "dentro", e da *τροπή* *tropé*, "cambiamento".

compiuto dal gas durante il ciclo è pari all'area "racchiusa" dal ciclo stesso, con il segno negativo. Ovviamenete, se il ciclo venisse percorso in senso antiorario, $ADCBA$, il lavoro risulterebbe di segno positivo, cioè assorbito dal sistema, e la macchina termica funzionerebbe, come visto, da frigorifero o da pompa di calore.

Infine, si noti che le espressioni elementari di lavoro e calore si possono esprimere in modo formalmente simile, come prodotti di un fattore finito per un fattore differenziale, dal momento che $dW = -P dV$ e $dQ = T dS$ e dunque lungo una trasformazione che va da uno stato iniziale " i " ad uno finale " f " otteniamo:

$$\Delta V = V_f - V_i = - \int_i^f \frac{dW}{P}; \quad \Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}. \quad (2.3.3)$$

2.3.2 Definizione di entropia.

Passiamo ora a dimostrare l'enunciato di Clausius che ha portato in modo "naturale" alla definizione di entropia. La dimostrazione si divide in alcuni punti, che sono qui di seguito riassunti. Per una trattazione più esaustiva, si veda un testo qualsiasi di termodinamica "classico".

- Una linea isoterma e una adiabatica hanno al più una intersezione

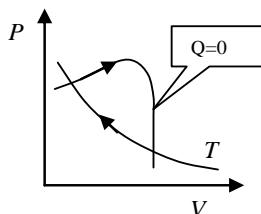


Figura 2.3.3

La dimostrazione è una conseguenza della seconda legge. Se le due curve potessero avere più di una intersezione, ad esempio due, come nella **figura 2.3.3**, il ciclo in figura rappresenterebbe una macchina termica che produce lavoro (pari all'area delimitata dalla curva chiusa) assorbendo calore da un unico serbatoio di calore e quindi contraddicendo la seconda legge della termodinamica. Dunque, la **figura 2.3.1** è corretta, e la dimostrazione che segue è coerente.

- **Principio di Carnot: Tutte le macchine termiche reversibili che operano tra due temperature assegnate hanno la stessa efficienza.**

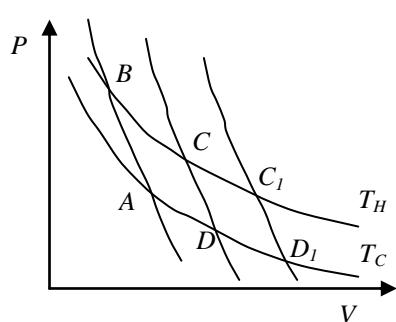


Figura 2.3.4

Lo si dimostra per assurdo: con riferimento alla **figura 2.3.4**, supponendo che il calore ceduto al serbatoio freddo nella macchina $ABCDA$ rientri come calore assorbito nel frigorifero DD_1C_1CD , allora, se il rendimento di DD_1C_1CD fosse maggiore di quello di $ABCDA$, la macchina termica ABC_1D_1A convertirebbe tutto il calore assorbito dal serbatoio caldo in lavoro, contraddicendo così la seconda legge.

In sostanza, il principio di Carnot ci dice che, con riferimento alla **figura 2.3.4**, le macchine termiche reversibili che operano lungo i cicli $ABCDA$, DCC_1D_1D e ABC_1D_1A a) hanno tutti la stessa efficienza; b) questa è l'efficienza massima ottenibile quando le temperature siano quelle dette (T_c e T_h).

Conseguentemente, l'efficienza di un ciclo di Carnot dipende esclusivamente dalle caratteristiche dei suoi due serbatoi termici, cioè dalle loro temperature. In altre parole, vista la definizione (2.2.2) di efficienza, concludiamo che

$$\frac{Q_{BC}}{-Q_{DA}} = \frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = f(T_C, T_H). \quad (2.3.4)$$

Corollario di questo principio è che il ciclo di Carnot è un ciclo con efficienza massima.

- **Il rapporto tra i calori scambiati lungo le due isoterme di un ciclo di Carnot (cioè delimitate da due adiabatiche) è pari al rapporto delle loro temperature, cioè,**

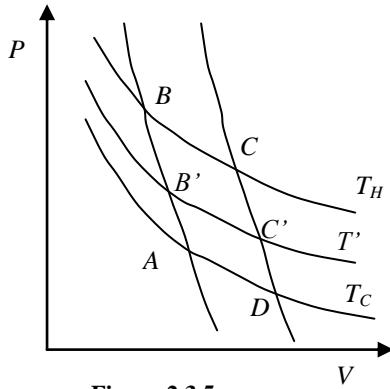


Figura 2.3.5

$$\boxed{\frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = \frac{T_H}{T_C}}. \quad (2.3.5)$$

Sostituendo la (2.3.5) nella (2.2.2) otteniamo l'espressione dell'efficienza di un ciclo di Carnot,

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_C}{T_H}}. \quad (2.3.6)$$

Come si è detto, questa è l'efficienza massima di un ciclo termodinamico che operi tra due temperature assegnate.

L'espressione (2.3.5) è la definizione della cosiddetta temperatura termodinamica, che si dimostra essere equivalente alla cosiddetta "temperatura di gas ideale," considerata più avanti. Più in generale, l'Eq. (2.3.5) è equivalente alla definizione di entropia, $dQ=TdS$, considerando che $Q_{BC}=T_H(S_C-S_B)$ e $Q_{AD}=T_C(S_D-S_A)$, con $S_C=S_D$ e $S_B=S_A$.

È facile mostrare che questa definizione è ragionevole. Infatti, con riferimento alla **figura 2.3.5**, consideriamo le macchine termiche $B'BCC'B'$, $AB'C'DA$ e $ABCDA$. Poiché si ha:

$$\frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = f(T_C, T_H); \quad \frac{Q_{BC}}{Q_{B'C'}} = f(T', T_H); \quad \frac{Q_{B'C'}}{Q_{AD}} = f(T_C, T'),$$

si trova

$$f(T_C, T_H) = f(T', T_H) \times f(T_C, T').$$

Poiché questa relazione è valida per qualsiasi valore delle temperature, se ne deduce che la dipendenza da T' è fattorizzabile e si semplifica. Questo può accadere solo se la $f(x,y)$ ha la forma $f(x,y)=F(x)/F(y)$, cioè se

$$\frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = f(T_C, T_H) = \frac{F(T_C)}{F(T_H)}. \quad (2.3.6)$$

Questa è una relazione che qualsiasi scala di temperatura deve rispettare. Tra tutte le possibili definizioni di temperatura, la più usata è quella definita come

$$F(T) = \frac{\text{cost.}}{T}, \quad (2.3.7)$$

ottenendo la relazione che si voleva dimostrare.

- **Uguaglianza tra le due scale di temperature.**

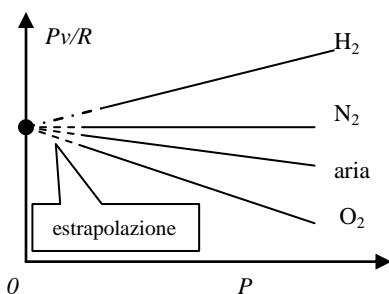


Figura 2.3.6

Nella pratica, la scala delle temperature più usata è quella misurata con termometri a gas, indicata con θ e definita dalla relazione:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv}{R} = \theta, \quad (2.3.8)$$

dove v è il volume specifico, cioè il rapporto tra il volume occupato dal gas, V , e il numero di moli del gas, N . La misura di tale temperatura si esegue valutando a pressioni decrescenti il volume di una massa molare fissata N di gas in condizioni di equilibrio termico col sistema di cui si vuol misurare la temperatura ed estrapolando a pressione nulla la quantità Pv/R (vedi **figura 2.3.6**).

Tale temperatura è detta **temperatura di gas ideale** ed è indipendente dal particolare gas reale usato nella misura. Lo zero di tale scala di temperatura è posto a -273.16°C . Questa temperatura individua una **scala assoluta di temperature** che, a seconda dell'ampiezza del grado, viene detta **scala Kelvin** o **scala Rankine**.

L'equivalenza tra la scala di temperatura termodinamica e quella di gas ideale, di cui si è già parlato in precedenza, viene dimostrata più avanti, nell'**esercizio E4.04**.

- **L'integrale di dQ/T lungo una trasformazione reversibile non dipende – a parità degli estremi – dal cammino seguito.**

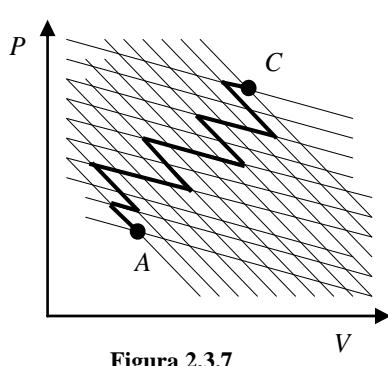


Figura 2.3.7

Come abbiamo visto, con riferimento alla **figura 2.3.1** e all'Eq. (2.3.5), **si ha**: $Q_{BC}/T_H = Q_{AD}/T_C$, cioè il valore dell'integrale lungo il cammino ABC è lo stesso di quello lungo il cammino ADC . Ora, se tra i due serbatoi di calore a temperatura T_H e T_C ne aggiungiamo un altro, come in **figura 2.3.5**, confrontando, ad esempio, i cammini $AB'C'C$ e $ADC'C$, vediamo che, poiché $Q_{AD}/T_C = Q_{B'C'}/T'$, il valore dell'integrale di dQ/T è lo stesso. Nello stesso modo, iterando

questo ragionamento al caso di molte isoterme e adiabatiche reversibili intermedie, come in **figura 2.3.7**, otteniamo ancora lo stesso valore dell'integrale. Il passo successivo è il passaggio al limite per una curva continua e regolare arbitraria, ed è banale.

- **Definizione dell'entropia.**

Poiché l'integrale visto sopra non dipende dal percorso e dipende quindi solo dalle condizioni iniziale e finale, otteniamo, per una qualsiasi trasformazione reversibile γ_{AC} :

$$\int_{\gamma_{AC}} \frac{dQ}{T} = S_C - S_A. \quad (2.3.9)$$

Dunque la quantità dQ/T è pari al differenziale di un potenziale termodinamico S ,

$$dS = dQ/T. \quad (2.3.10)$$

Il valore di S dipende esclusivamente dalle variabili di stato locali e non dalla sua storia. La variabile S è l'entropia.

2.4 Riassunto dei risultati “storici” della seconda legge.

Anzitutto, ricordiamo che la seconda legge stabilisce che il calore fluisce liberamente dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa. Ora, con riferimento alla **figura 2.4.1**, questo equivale a dire che la variazione dell'entropia totale (cioè la somma delle variazioni di entropia dei due serbatoi di calore) deve essere sempre positiva. Infatti,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_H + \Delta S_C = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_C} > 0 \quad (2.4.1)$$

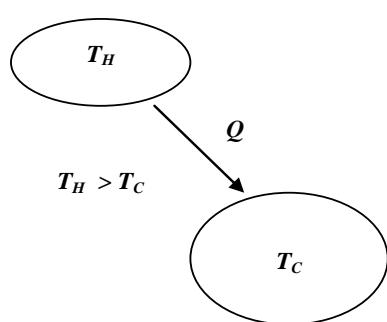


Figura 2.4.1

Nel caso limite di trasformazioni reversibili (cioè quando le temperature dei due serbatoi di calore diventano uguali tra loro) la variazione di entropia è nulla, cioè l'entropia è costante. Quest'ultima affermazione è facilmente giustificabile pensando che una trasformazione reversibile (come dice il nome) può aver luogo in un senso o in un altro, indifferentemente e quindi, poiché durante una trasformazione l'entropia deve essere crescente, in questo caso limite l'entropia non può che rimanere costante.

Si consideri ora una macchina termica, composta da un fluido che compie una serie di trasformazioni in cui scambia lavoro e calore con delle sorgenti esterne, alla fine delle quali si ritrova allo stesso stato termodinamico iniziale (in particolare, con la stessa entropia). Generalizzando l'analisi vista sopra, vediamo che, in conseguenza della seconda legge, vale la diseguaglianza seguente, detta diseguaglianza di Clausius:

$$\sum_{ciclo} \frac{Q_i}{T_{res,i}} \leq 0, \quad (2.4.2)$$

avendo esteso la somma a tutti gli scambi termici Q_i realizzati dalla macchina (e ritenuti positivi se entranti nella macchina e negativi se uscenti) nel corso della trasformazione ciclica e alle temperature assolute $T_{res,i}$ della sorgente di calore¹⁸ generica “ i ” con cui è scambiato il calore Q_i da parte del fluido. Aumentando idealmente in modo indefinito il numero delle sorgenti termiche, la relazione scritta diventa:

$$\oint \frac{dQ}{T_{res}} \leq 0. \quad (2.4.3)$$

Le disequazioni scritte tendono a diventare eguaglianze quando le trasformazioni si avvicinano a trasformazioni di equilibrio rispetto a tutte le variabili TD del sistema stesso, variabili che, nel caso specifico di una macchina a fluido, possono considerarsi T e P . Ciò si realizza alterando i vincoli con estrema lentezza e facendo tendere a zero, al contorno del sistema, le differenze $(T-T_{res})$ e $(P-P_{res})$ tra ambiente (riserve termiche e meccaniche) e contorno del sistema; corrispondentemente, tendono a zero, nel corso della trasformazione considerata e all'interno del sistema, $|\nabla T|$ e $|\nabla P|$ e si ottiene quindi l'uniformità di T e P .

In queste condizioni la trasformazione ciclica può rappresentarsi nello spazio TD delle variabili d'equilibrio (T, P) del sistema.

Conseguentemente,

$$\oint \frac{dQ}{T_{res}} = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (2.4.4)$$

Dato che in generale¹⁹ *non* è possibile definire una T uniforme nel sistema in una trasformazione che non sia di equilibrio rispetto a tutte le variabili del sistema stesso, si ritiene ridondante, nell'integrando, qualsiasi indice²⁰ che esprima che dQ deve essere valutato in una trasformazione che sia di equilibrio rispetto a tutte le variabili.

Il risultato espresso per le macchine termiche a fluido può generalizzarsi postulando che, per una trasformazione ciclica di qualsiasi tipo di un sistema chiuso e non isolato di qualsiasi natura²¹, si applichi la relazione (2.4.3) se la trasformazione del sistema *non* è d'equilibrio, e la (2.4.4) quando la trasformazione è d'equilibrio rispetto a *tutte* le variabili TD del sistema.

In sintesi, l'equazione (2.4.4) ci permette di affermare l'esistenza di una funzione TD potenziale del sistema distinta dall'energia interna, indicata con S , detta *entropia* e valutabile in trasformazioni di equilibrio come integrale della sua variazione elementare,

¹⁸ Il pedice “*res*” sta per “*reservoir*”.

¹⁹ Salvo, come si è già detto nel capitolo introduttivo, nelle trasformazioni di parziale equilibrio

²⁰ Ad esempio “*rev*”

²¹ E quindi con altre variabili oltre a T e P .

$$dS = dQ/T. \quad (2.4.5)$$

La disequazione (2.4.3), applicata alle interazioni tra sistemi che compongono un sistema isolato, ci permette inoltre, con adeguate generalizzazioni e manipolazioni, di giungere alla enunciazione del principio evolutivo per i *sistemi isolati* nei termini:

L'entropia di un sistema isolato deve essere una funzione non decrescente del tempo.

Infine, si noti l'analogia formale tra la (2.4.5) e la relazione tra lavoro ($-dW$) compiuto dal sistema e variazione di volume, dV , dovuta all'azione della pressione, P ,

$$dV = -dW/P. \quad (2.4.6)$$

2.5 La natura microscopica del calore e del lavoro.

In un sistema isolato (cioè in assenza di forze esterne), l'energia si conserva. Questo è il contenuto della prima legge, che da sola già spiega, ad esempio, il moto della terra attorno al sole (trascurando l'interazione con gli altri pianeti). In questo caso assistiamo alla conversione periodica dell'energia potenziale in energia cinetica e viceversa, seguendo il moto della terra dall'afelio (il punto dell'orbita caratterizzato dalla massima distanza dal Sole), a velocità minima, al perielio (il punto di minima distanza), con velocità massima. Come è noto, energia cinetica e potenziale sono equivalenti, nel senso che l'una può convertirsi nell'altra e viceversa, mentre la loro somma resta costante.

Ora, consideriamo un sistema macroscopico, composto da un numero enorme di atomi, come ad esempio un bicchier d'acqua o un pezzo di ferro. In questo caso, come nel precedente, l'energia del sistema è pari alla somma dell'energia cinetica e di quella potenziale di tutti gli atomi e dunque si conserva. Saremmo dunque tentati di concludere con questo argomento che il comportamento di sistemi macroscopici debba essere uguale a quello di sistemi composti da una sola particella: non potremmo invece essere più lontani dalla verità!

Immaginiamo un sistema composto da un numero enorme di atomi in movimento, supponendo che l'energia sia di tipo esclusivamente cinetico. Se tutti gli atomi si muovessero con la stessa velocità vettoriale, il sistema si comporterebbe come un singolo oggetto in movimento macroscopico e potremmo applicarvi tutte le leggi della dinamica. Ora supponiamo che, a partire da un certo istante, le velocità degli atomi, pur mantenendo in media lo stesso modulo, assumano una direzione caotica; in altre parole, supponiamo che gli atomi comincino a muoversi in modo casuale, come le molecole di un gas in una scatola. Ovviamente, l'energia del sistema non è cambiata, però prima avevamo a che fare con un oggetto in movimento, mentre ora il sistema è macroscopicamente fermo.

Abbiamo stabilito che ci sono due modalità con cui le particelle componenti un sistema complesso si muovono: un moto coerente, quando le particelle si muovono con la stessa velocità vettoriale, e uno incoerente, quando le particelle si muovono in modo caotico. La prima modalità è un modo macroscopico con cui l'energia meccanica si manifesta, mentre la seconda corrisponde ad una energia cosiddetta “interna”, immagazzinata sotto forma di energia cinetica e potenziale degli atomi costitutivi del sistema, ma che non si traduce in alcun movimento macroscopico. Ovviamente, queste due modalità corrispondono ai due modi con

cui si può trasportare l'energia, cioè, rispettivamente, il lavoro e il calore. Dunque, possiamo concludere che:

- **Quando esercitiamo un *lavoro* su un sistema, facciamo sì che le sue particelle si muovano in modo coerente.**
- **Quando immettiamo *calore* in un sistema, facciamo sì che le sue particelle si muovano in modo incoerente.**

Sulla base delle osservazioni fatte sopra, possiamo comprendere la ragione fondamentale della dissimmetria che è alla base della seconda legge. Consideriamo l'esempio di una matita che cade per terra: la sua energia potenziale si converte in energia cinetica la quale a sua volta, al momento dell'impatto, si converte in calore trasmesso al pavimento, sempre conservando l'energia complessiva. Ora, l'energia complessiva si conserverebbe anche nel processo inverso, cioè se la matita si sollevasse e il pavimento si raffreddasse: il calore passerebbe dal pavimento alla matita e si convertirebbe in energia cinetica. Tuttavia, la seconda legge della termodinamica stabilisce che la nostra matita non può sollevarsi in aria spontaneamente, poiché, se così fosse, la matita potrebbe sollevare un peso e compiere un lavoro, convertendo quindi completamente il calore assorbito dal pavimento in lavoro eseguito. Dal punto di vista microscopico la matita, quando cade, consiste in un insieme di atomi che si muovono in modo coerente, mentre al momento dell'impatto l'energia cinetica si trasferisce dagli atomi della matita a quelli del pavimento, i quali si metteranno a muoversi in modo caotico. In conclusione, la trasformazione del lavoro in calore ha la sua controparte microscopica nel passaggio dal moto coerente a quello incoerente degli atomi costitutivi del sistema. Quando cerchiamo di immaginare la sequenza inversa di questi eventi, tuttavia, ci rendiamo conto che, perché la matita si sollevi spontaneamente, i suoi atomi, che inizialmente si muovono in modo caotico, dovrebbero mettersi a muovere coerentemente, cioè con la stessa velocità vettoriale e la stessa direzione. Un rapido calcolo probabilistico ci rivela che la probabilità di assistere ad un evento del genere è estremamente piccola, rendendo di fatto impossibile l'evento anche sulla scala dei milioni di anni. Dunque, possiamo concludere che l'ipotetica conversione completa di calore in lavoro consisterebbe nel passaggio dal moto incoerente a quello coerente degli atomi costitutivi di un sistema, un evento che, sebbene in linea di principio non impossibile, è tuttavia estremamente improbabile.²²

Ora siamo in grado di formulare la seconda legge in un modo diverso:

- **L'energia tende a disperdersi.**

Ciò significa che:

²² È istruttivo vedere l'interpretazione microscopica della seconda legge nella formulazione di Clausius. Consideriamo due corpi con temperature diverse e posti a contatto l'uno con l'altro. All'interfaccia, gli atomi del corpo caldo "collideranno" con quelli del corpo freddo, in modo tale che per ogni collisione si conservi l'energia complessiva, cioè la somma delle energie cinetiche dei due atomi. Ora, poiché nel corpo caldo l'energia cinetica media degli atomi è superiore a quella nel corpo freddo, ciò significa che in media gli atomi del corpo caldo rallenteranno e quelli del corpo freddo accelereranno, cioè che il corpo caldo si raffredda e quello freddo si riscalda, in accordo con la seconda legge. Ancora una volta, il fenomeno opposto, sebbene non sia in linea di principio impossibile, è tuttavia estremamente improbabile.

- a) L'energia tende a distribuirsi nello spazio; perciò il calore si sposta dai corpi caldi a quelli freddi, nel tentativo di raggiungere lo stato di equilibrio termico, in cui l'energia è distribuita uniformemente. Questa è la formulazione di Clausius della seconda legge.
- b) L'energia tende a perdere la sua coerenza; perciò il lavoro si può convertire completamente in calore, mentre il contrario non è possibile. Questa è la formulazione di Kelvin della seconda legge.

Entrambe queste formulazioni presuppongono l'esistenza di un unico stato di equilibrio stabile. Infatti, Keenan e Hatsopoulos hanno dimostrato che la seconda legge si può formulare nel modo seguente, del tutto equivalente agli altri due:

- c) Rimuovendo una serie di vincoli interni, un sistema isolato tende a raggiungere il suo stato di equilibrio stabile. Tale stato è unico e indipendente dall'ordine con cui i vincoli sono stati rimossi.

Abbiamo visto che, mentre il lavoro (meccanico e non) descrive macroscopicamente un moto coerente delle molecole, quando il lavoro si dissipà, esso va a incrementare l'energia interna, che descrive, a livello macroscopico, il moto incoerente, cioè le fluttuazioni, delle molecole. Dunque, ogni processo di dissipazione isoterma o adiabatica in cui il lavoro si converte in energia interna si può intendere come una transizione da ordine a disordine. Come si vede nell'**Appendice A1**, questa intuizione sta alla base della relazione di Boltzmann,

$$S = k \log \Omega, \quad (2.5.1)$$

dove S è l'entropia di un sistema avente una data energia interna, k è la costante di Boltzmann, mentre Ω è il numero degli stati accessibili, cioè il numero di modi con cui si può configurare il sistema (con la data energia interna).

Prima di concludere il paragrafo, vorremmo rispondere ad una domanda che sembrerebbe sorgere spontanea a questo punto: L'energia non è la sola grandezza fondamentale della fisica²³, poiché anche massa e quantità di moto si conservano come l'energia. Possiamo dunque distinguere una massa o una quantità di moto di natura "incoerente", cioè legata al moto caotico delle molecole, da una di natura "coerente", cioè legata al movimento macroscopico del sistema in esame?

La risposta a questo quesito è che, sebbene sia possibile e talvolta anche conveniente introdurre una simile distinzione nei sistemi a più componenti (e lo vedremo nei capitoli successivi), il suo effetto "netto" è comunque nullo. Infatti, per quanto riguarda la massa, la massa di un corpo non dipende dal tipo di moto (coerente o incoerente) dei suoi atomi: in altri termini, banalmente, la massa di un oggetto non dipende dalla sua temperatura.²⁴ Il caso della quantità di moto è diverso, ma la conclusione è identica. Infatti, la quantità di moto di un sistema di particelle in moto caotico è nulla,²⁵ e quindi la quantità di moto di un oggetto è dovuta solamente al movimento coerente dei suoi atomi, cioè al suo moto macroscopico.

²³ Una grandezza fondamentale in fisica è definita come una grandezza che si conserva durante un qualsiasi processo in un sistema isolato.

²⁴ Anche i più ardenti sostenitori del calorico dovettero riconoscere che tale sostanza era "incorporea", cioè a massa nulla.

²⁵ Se un atomo può avere, con la stessa probabilità, velocità v o $-v$, la sua quantità di moto media sarà zero. Diverso è il caso dell'energia, che è proporzionale a v^2 e ha dunque un valore medio diverso da zero.

Infatti, la quantità di moto totale \mathbf{P} di un sistema composto da un numero N elevatissimo di particelle (atomi o molecole) di massa m è dato da:

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^N m(\langle \mathbf{v} \rangle + \tilde{\mathbf{v}}_i) = M\langle \mathbf{v} \rangle, \quad (2.5.2)$$

dove $M=Nm$ è la massa totale del sistema, mentre \mathbf{v}_i è la velocità vettoriale della particella i^{ma} , uguale alla somma della media e della fluttuazione delle velocità, $\langle \mathbf{v} \rangle$ e $\tilde{\mathbf{v}}_i$, rispettivamente, con

$$\mathbf{v}_i = \langle \mathbf{v} \rangle + \tilde{\mathbf{v}}_i; \quad \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i; \quad \langle \tilde{\mathbf{v}}_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{\mathbf{v}}_i = \mathbf{0} \quad (2.5.3)$$

Ciò significa che la quantità di moto di un oggetto è pari alla sua massa moltiplicata per la sua velocità macroscopica, che a sua volta è pari alla media delle velocità dei suoi componenti microscopici. Ora, in realtà, queste particelle avranno delle velocità distribuite attorno alla loro velocità media; tuttavia, l'effetto di queste oscillazioni sulla quantità di moto complessiva è nullo.

Il caso dell'energia è diverso, poiché l'energia cinetica totale E dipende dal quadrato delle velocità e quindi le oscillazioni delle velocità degli atomi attorno al loro valore medio danno un contributo non nullo, cioè

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\langle \mathbf{v} \rangle + \tilde{\mathbf{v}}_i)^2 = \frac{1}{2} M \langle \mathbf{v} \rangle^2 + \frac{1}{2} M \langle \tilde{\mathbf{v}}^2 \rangle, \quad (2.5.4)$$

dove $\langle \tilde{\mathbf{v}}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum \tilde{\mathbf{v}}_i^2$ e abbiamo tenuto conto che $\langle \tilde{\mathbf{v}}_i \cdot \langle \mathbf{v} \rangle \rangle = \langle \tilde{\mathbf{v}}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{v} \rangle = 0$. Simili considerazioni valgono anche per l'energia potenziale di un sistema di atomi, la cui dipendenza dalla posizione non è mai lineare.

Queste relazioni mostrano che l'energia totale di un sistema è pari alla somma dell'energia meccanica coerente (cioè cinetica e potenziale macroscopica) e dell'energia interna incoerente (cioè dovuta alle fluttuazioni interne). Ciò significa che si può aumentare l'energia interna (o totale) di un sistema in due modi: fornendo al sistema del lavoro meccanico (a cui corrisponde un aumento dell'energia coerente) o trasmettendogli del calore (a cui corrisponde un aumento dell'energia incoerente).

2.6 La terza legge della termodinamica

La terza legge della termodinamica, formulata all'inizio del 19^{mo} secolo da Walther Nernst e Max Planck, stabilisce che l'entropia di una sostanza allo zero assoluto tende ad una costante, S_0 . In particolare, nel caso in cui la sostanza sia un cristallo perfetto, tale costante è zero.

La terza legge è una diretta conseguenza dell'interpretazione statistica della termodinamica. Infatti, poiché allo zero assoluto l'energia termica è minima, sarà minimo

anche il numero di stati accessibili $\Omega_0 = \Omega(T=0)$ e dunque dalla (2.5.1), si vede che l'entropia tende ad un valore minimo. Se poi la sostanza è un cristallo perfetto, $\Omega_0 = 0$ e dunque $S_0 = 0$.

2.7 Un po' di filosofia.

Una delle prime conclusioni emerse dallo studio della macchina a vapore è la distinzione tra lavoro e calore. In seguito, abbiamo visto che a livello microscopico tale distinzione corrisponde al fatto che il lavoro è il trasporto di energia in forma coerente, mentre il calore è il trasporto di energia in forma incoerente.

La conversione completa di calore in lavoro corrisponderebbe all'emergere spontaneo di *coerenza* dall'*incoerenza*, di *struttura* dal *caos*. Dunque, la seconda legge sembrerebbe indicare l'impossibilità che strutture coerenti possano emergere dall'incoerenza e dal caos. Questa conclusione è ovviamente contraddetta dalla complessità del nostro mondo: l'universo era inizialmente un gas caldo e quasi uniforme, mentre oggi si compone di stelle, ammassi e galassie di tantissimi tipi, e, almeno su un pianeta, la Terra, assistiamo ad un prodigioso differenziarsi di strutture coerenti, quali i vegetali, gli animali e l'uomo. Ora, questa è una contraddizione a cui non si sa dare una spiegazione certa. Vediamo due possibili ipotesi a riguardo.

La prima spiegazione considera l'universo come un sistema isolato, alla stessa stregua del gas rinchiuso in una scatola. Se questo fosse vero, tutte le strutture coerenti sarebbero temporanee e sarebbero mantenute in vita "pompandovi" dell'energia che, a sua volta, viene trasportata da una regione all'altra grazie allo stato di disequilibrio termico esistente nell'universo. È esattamente la stessa cosa della macchina a vapore: si produce un lavoro (cioè coerenza) sfruttando il disequilibrio termico tra due serbatoi di calore. Ora, a furia di spostare energia dalle regioni calde a quelle fredde, alla fine (e questo significa dopo un tempo lunghissimo, naturalmente) l'universo raggiungerà il suo stato di equilibrio termico, in cui l'energia sarà uniformemente distribuita. A questo punto, non essendoci più sbalzi energetici tra una regione e l'altra, cesserà qualsiasi forma di trasporto di energia e con ciò cesserà anche la possibilità di mantenere in vita qualsiasi struttura coerente. Nell'esempio della macchina a vapore, quando i due serbatoi termici sono in equilibrio e hanno la stessa temperatura, non si può più produrre lavoro. Ovviamente, questo per noi significherebbe la morte, poiché la vita è disequilibrio e per mantenerci in vita abbiamo bisogno di un continuo rifornimento di energia per produrre lavoro (che serve a respirare, camminare ecc.). Dunque, secondo questa interpretazione "disfattista", è solo una questione di tempo il fatto che il mondo diventi un brodo isotermo e indifferenziato, scivolando nell'incoerenza e nel caos.

C'è però un'altra possibilità: l'universo, dopo tutto, non è una scatola rigida piena di gas e le interazioni tra le particelle che lo compongono sono assai complesse. In base a ciò, alcuni scienziati ritengono che l'universo non si possa considerare come un sistema isolato poiché le condizioni al contorno cambiano continuamente (l'universo si sta espandendo); altri pensano che la complessità delle relazioni tra le varie parti dell'universo (in particolare le leggi della relatività generale) faccia in modo che l'universo rimanga permanentemente in uno stato di disequilibrio. In tutti questi casi, la seconda legge non è applicabile all'universo nel suo complesso e dunque il futuro rimane aperto ad ogni possibilità.

I dubbi della comunità scientifica al riguardo sono riassunti nel seguente brano, tratto da un articolo di Van der Waals apparso nel 1893:

Il principio dell'equilibrio termodinamico si può formulare come segue: la materia si distribuisce nello spazio in modo che, fissata la sua energia, l'entropia raggiunge un

massimo. [...] La validità di tale affermazione si dimostra facilmente in uno o due casi, come ad esempio nell'evoluzione di un sistema isolato verso condizioni isoterme e isobare, a partire da stati con temperatura e pressione non uniformi. Tuttavia, questi casi sono ben lontani dal condurci logicamente a concludere che, in generale, un massimo di entropia implichi uno stato di equilibrio e, dunque, dobbiamo riconoscere che tale principio, sebbene probabilmente corretto, non presenta una dimostrazione soddisfacente. Ad ogni modo, i fondamenti teorici del principio dell'equilibrio termodinamico non sono meno in dubbio di quelli di parecchi altri principi, che sono stati dedotti generalizzando le osservazioni di pochi casi particolari. Ad esempio, a mio parere, le basi logiche del principio di conservazione dell'energia non sono certo più salde.

(e con questo, dopo la seconda legge, Van der Waals demolisce anche la prima)

Letture aggiuntive

- M.W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (V ed.), McGraw Hill, New York (1968). Capitolo 7. Questo è il libro classico di termodinamica per eccellenza (la prima edizione risale al 1937), scritto da un fisico che, negli anni 50', ad un giovane professore di ingegneria chimica (il Professor Robert Graff del City College di New York, dove anche Zemansky insegnava) che gli chiedeva consigli su come insegnare la termodinamica rispose: "I don't believe that an engineer can really understand thermodynamics", e lo mandò via. Molti anni più tardi, negli anni '80, alla fine della carriera universitaria del Prof. Graff, il corso di Termodinamica fu affidato ad un giovane docente italiano.
- J.M. Smith, H.C. van Ness and M.M. Abbott, 1996, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th Edition, McGraw-Hill, New York (2005).
- E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover, New York (1956). Questo è un testo di chiarezza cristallina.

2.7 Esercizi.

E2.01 Uno dei lavori fondamentali nella storia dell'uomo è sempre stato pompare l'acqua da pozzi sotterranei. Si confrontino i due metodi che storicamente sono stati i più usati, cioè il lavoro meccanico e quello umano, calcolando quanto costa il pompaggio di 10.000 kg d'acqua da una profondità di 100 metri. L'uomo si nutra di uova, dove un uovo fornisce 80 kcal di energia e costa 0.2 €. Il corpo umano trasforma l'energia sviluppata dal cibo in lavoro meccanico con una efficienza del 25%. Un motore a benzina ha pressappoco la stessa efficienza del 25%, la benzina ha una densità di 750 kg/m³, produce 40.000 kJ/kg di energia e costa circa 1.5 € al litro.

E2.02 Si valuti la potenza (uguale al rapporto tra energia e tempo) in *cal/s* del fornello a gas di casa vostra misurando quanto tempo impiegate per far evaporare una quantità nota d'acqua. Per esempio, potete seguire il metodo seguente.

Versate in una pentola una quantità d'acqua nota. Per farlo, pesate la pentola con e senz'acqua e calcolate per differenza la massa dell'acqua, oppure usate l'acqua contenuta in una bottiglia di volume noto.

Accendete il gas e misurate il tempo che intercorre dal momento in cui l'acqua comincia a bollire (quando cominciano ad apparire le bollicine) fino a quando tutta l'acqua è evaporata

Calcolate la potenza impiegata sapendo che il calore latente di evaporazione (cioè l'energia necessaria per far evaporare un grammo d'acqua) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ è di 2257 kJ/kg .

E2.03 Un impianto di potenza produce 1.000 MW elettrici con una efficienza del 40% .

a) Quanti megawatt termici consuma? Quanti MW vengono scaricati come calore residuo nel serbatoio freddo, che nel caso in esame è il mare?

b) Se il combustibile è un idrocarburo di densità 0.9 g/cm^3 e che produce, bruciando, 4 MJ/kg , quanti litri di combustibile si bruciano all'ora?

c) Se la stessa potenza elettrica venisse prodotta da un impianto idroelettrico che operi su di un dislivello di 100 metri con un rendimento unitario, calcolate il flusso volumetrico, in m^3/s , del fiume che si deve incanalare (come riferimento, si consideri che il flusso volumetrico medio del fiume Po alla foce, è di circa $1.500\text{ m}^3/\text{s}$).

E2.04 Una automobile ha una potenza (meccanica) massima di $W = 120\text{ hp}$ ($\text{hp} = \text{horsepower}$, cioè cavalli vapore), sviluppata alla velocità massima di 200 km/h . In tali condizioni l'automobile consuma 1 litro di benzina ogni 6 km .

a) Calcolare il rendimento del motore dell'automobile.

b) Ad un terzo della potenza massima (40 hp) con velocità di 80 km/h il consumo si riduce a 1 litro di benzina ogni 15 km . Si paragoni il costo chilometrico in queste condizioni con quello di una automobile elettrica della potenza di 40 hp che viaggia alla stessa velocità di 80 km/h , considerando che il costo dell'energia elettrica è di 0.16 €/kWh .

E2.05 Un inventore sostiene di aver inventato un nuovo motore per fuoribordo che estrae energia dal mare sotto forma di calore convertendola in potenza motrice, così da non richiedere carburante. Cosa c'è di sbagliato?

E2.06 Se scaldiamo il gas contenuto in un motore a pistone, questi si espande spingendo il pistone, e quindi producendo lavoro meccanico. In assenza di attriti, la prima legge della termodinamica ci fa concludere che il calore assorbito è pari al lavoro compiuto. Questo sembrerebbe contraddirre la seconda legge della termodinamica, o no?

E2.07 Si dimostri l'equivalenza tra la formulazione della seconda legge di Lord Kelvin e quella di Clausius.

Capitolo 3 Termodinamica dei Processi.

Considerando quanto è stato detto nel capitolo precedente, si può affermare che la TD di equilibrio è dotata - come tutte le altre teorie fisiche - di un insieme di leggi fondamentali.

Esse consistono di alcune leggi di conservazione, in forma di equazione, valide ed esplicitamente considerate anche in altre teorie fisiche, e di una legge evolutiva in forma di disequazione:

LEGGI DI CONSERVAZIONE

- equazione di conservazione della massa.
- equazione di conservazione dell'energia.

A queste due equazioni, andrebbe aggiunta l'equazione di conservazione della carica elettrica¹, che però in questo testo viene considerata solo marginalmente.

LEGGE EVOLUTIVA

- una disequazione che esprime, esplicitamente o implicitamente, il fatto che l'entropia di un sistema isolato non può decrescere nel tempo.

Affinché una generica e ipotetica trasformazione TD possa aver luogo, durante tale trasformazione devono essere verificate simultaneamente tutte le leggi fondamentali appena scritte.

Dato che la forma matematica delle stesse leggi è molto diversa a seconda che si abbia a che fare con sistemi aperti o con sistemi chiusi, e a seconda che in tali sistemi avvengano o meno reazioni chimiche, è opportuno, sia nella esposizione della teoria, sia nella trattazione dei problemi concreti, chiarire sempre a quale situazione tra quelle dette si stia facendo riferimento.

3.1 Legge di conservazione della massa.

3.1.1 Sistemi aperti.

Per i sistemi aperti, la legge di conservazione della massa (altrimenti detta *bilancio globale di massa*) può porsi nei termini:

$$\begin{pmatrix} \text{velocità di variazione} \\ \text{della massa del sistema} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{portata di massa} \\ \text{entrante nel sistema} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{portata di massa} \\ \text{uscente dal sistema} \end{pmatrix},$$

¹ Naturalmente, si conservano anche la quantità di moto e il momento della quantità di moto; tali grandezze, tuttavia, sono associate a stati di non equilibrio e dunque esulano dalla TD di equilibrio qui considerata.

$$\boxed{\frac{dM}{d\theta} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}}, \quad (3.1.1)$$

dove dM è la variazione della massa M del sistema durante l'intervallo di tempo $d\theta$, mentre \dot{m}_{in} e \dot{m}_{out} sono, rispettivamente, il flusso totale di massa entrante nel sistema e il flusso totale di massa uscente dal sistema.

In un condotto avente sezione di area S , attraversato da un fluido avente velocità w e densità uniforme e costante ρ , la portata massica, detta anche flusso totale massico², può esprimersi nei termini:

$$\boxed{\dot{m} = \rho \dot{V} = \rho w S}, \quad (3.1.2)$$

in cui $\dot{V} = wS$ è la portata (o flusso totale) volumetrica. Si noti che $[\dot{m}] = kg/s$, mentre $[\dot{V}] = m^3/s$.

Per ciò che riguarda la legge di conservazione della massa della generica specie "i" presente nel sistema (altrimenti detta *bilancio di massa sul componente "i"*), è necessario fare una distinzione tra i casi in cui, nel sistema aperto considerato, si ritiene che *non* abbiano luogo reazioni chimiche e i casi in cui si ritiene che, nello stesso sistema, abbiano luogo reazioni chimiche.

In generale, in *presenza di reazioni chimiche*, dato che le equazioni di reazione sono sempre rappresentate in termini molari, è d'obbligo la rappresentazione *molare* delle masse dei componenti, nei termini N_1, N_2, \dots, N_n . In tal caso, detto ξ_k il grado di avanzamento della generica reazione indipendente k che ha luogo nel sistema reagente considerato, ed indicando con $d\xi_k/d\theta$ la rispettiva velocità di reazione, l'equazione di bilancio di massa per il generico componente i si scrive nei termini

$$\boxed{\frac{dN_i}{d\theta} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + \sum_{k=1}^r v_{ik} \frac{d\xi_k}{d\theta}}, \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.3)$$

In questa equazione, la sommatoria è estesa a tutte le r reazioni chimiche indipendenti che hanno luogo nel sistema reagente considerato e rappresenta la velocità con cui la massa molare della generica specie "i" varia nel sistema a causa dell'insieme delle r reazioni chimiche indipendenti dette. I termini v_{ik} rappresentano il coefficiente stechiometrico (con segno) della specie i nella reazione indipendente k . Tali coefficienti stechiometrici sono negativi per i reagenti e positivi per i prodotti di reazione. Conseguentemente, se la sommatoria scritta in (3.1.3) è negativa, "i", come effetto cumulativo delle r reazioni dette, scompare, mentre, se la stessa sommatoria è positiva, "i", come effetto cumulativo delle stesse reazioni, compare nel sistema.

² Il flusso totale di massa non va confuso con il flusso massico, $J_M = \rho w$, che è una grandezza locale, uguale alla massa che attraversa una sezione di area unitaria nell'unità di tempo.

In *assenza* di reazioni chimiche, l'ultimo termine nell'equazione di bilancio (3.1.3) è nullo, e l'equazione di bilancio è nei termini:

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.4a)$$

Questa equazione si può scrivere *equivalentemente* usando le masse dei componenti del sistema, (M_1, M_2, \dots, M_n), ottenendo le seguenti equazioni di bilancio³:

$$\frac{dM_i}{d\theta} = \dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,out}, \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.4b)$$

Le equazioni di bilancio (3.1.1) e (3.1.3)-(3.1.4) possono esprimersi equivalentemente in forma elementare senza l'evidenziazione della variabile indipendente e possono eventualmente essere integrate ed essere poste conseguentemente in forma di variazione finita. Ad esempio, la (3.1.1) si può scrivere nei termini equivalenti,

$$dM = dm_{in} - dm_{out}, \quad (3.1.5)$$

in cui non è evidenziata la variabile indipendente⁴; questa espressione può poi eventualmente essere integrata ed essere conseguentemente espressa in termini di variazione finita.

3.1.2 Sistemi chiusi.

Per ciò che riguarda i *sistemi chiusi*, non essendovi scambi di materia con l'ambiente, la massa del generico sistema *non* varia nel tempo. Il bilancio di massa globale può allora sciversi nei termini:

$$\frac{dM}{d\theta} = 0. \quad (3.1.7)$$

Per ciò che riguarda il bilancio di massa sui singoli componenti presenti nel sistema, *in assenza* di reazioni chimiche, esso si può scrivere equivalentemente come

$$dM_i/d\theta = 0 \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.8a)$$

o come

$$dN_i/d\theta = 0 \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.8b)$$

In *presenza* di reazioni chimiche, è necessaria la rappresentazione molare, e il bilancio stesso va scritto nei termini:

³ Si noti che la somma di queste n equazioni equivale alla equazione di conservazione della massa totale. Pertanto, di tutte queste $n+1$ equazioni, solo n sono indipendenti.

⁴ Che quindi, nell'equazione scritta in questa forma, può anche *non* essere il tempo.

$$\frac{dN_i}{d\theta} = \sum_k v_{ik} \dot{\xi}_k. \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.9)$$

Tutte le equazioni scritte possono esprimersi equivalentemente in forma elementare senza l'evidenziazione della variabile indipendente e possono eventualmente essere integrate ed essere poste conseguentemente in forma di variazione finita.

Tale ultima forma, piuttosto ricorrente nei bilanci di materia scritti per i sistemi chiusi, è rispettivamente, nei quattro casi considerati:

$$\begin{aligned} M &= M_0 = \text{costante}; & M_i &= M_{i,0} = \text{costante}, \\ N_i &= N_{i,0} = \text{costante}; & N_i &= N_{i,0} + \sum_k v_{ik} \xi_k, \end{aligned} \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (3.1.10)$$

dove il suffisso “0” indica il valore della quantità considerata al tempo $\theta=0$.

3.2 Legge di conservazione dell'energia.

Nel caso del *bilancio energetico*, è opportuno scrivere l'equazione di conservazione dell'energia nei termini del tutto generali⁵, cioè valida sia per sistemi chiusi che per sistemi aperti,

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{velocità di variazione} \\ \text{dell'energia totale del sistema} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{flusso totale di energia} \\ \text{entrante nel sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{flusso totale di energia} \\ \text{uscente dal sistema} \end{array} \right) \\ \frac{dE_\Sigma}{d\theta} &= \dot{e}_{\Sigma,in} - \dot{e}_{\Sigma,out}. \end{aligned}} \quad (3.2.1)$$

Nel caso dei sistemi aperti, l'equazione di bilancio si otterrà esplicitando adeguatamente e separatamente, in relazione alla particolare natura del sistema aperto considerato, i flussi energetici connessi con i flussi di materia, i flussi energetici *non* connessi con i flussi di materia e la variazione nel tempo dell'energia associata al sistema.

Questa "esplicitazione" è di norma piuttosto complessa e noi ci limiteremo a scriverla per una classe particolare (e semplice) di sistemi aperti, costituita dalle apparecchiature con contorno rigido funzionanti a fluido (vedi par. 3.8). Per tali sistemi si può ritenere che l'energia totale sia somma dell'energia interna, U (vedi più oltre per la sua definizione), dell'energia cinetica (macroscopica) E_K e dell'energia potenziale (macroscopica) E_P , e che gli scambi energetici avvengono o in modo *convettivo*, cioè associati con flussi di materia entranti o uscenti dal sistema, o attraverso scambi di lavoro e di calore attraverso il contorno del sistema. In simboli:

$$\boxed{E_\Sigma = U + E_K + E_P}; \quad (3.2.2)$$

e

$$\boxed{\dot{e}_\Sigma = \dot{m}e + \dot{W} + \dot{Q}}, \quad (3.2.3)$$

⁵ Anche in questo caso si può adottare la forma elementare dell'equazione, senza evidenziazione della variabile indipendente, o la forma finita, ottenuta per integrazione della forma elementare.

dove \dot{W} e \dot{Q} sono le potenze meccaniche (o elettriche) e termiche scambiate dal sistema ed e è l'energia per unità di massa associata alla portata \dot{m} .

Per i sistemi chiusi si procederà in modo analogo, partendo cioè dall'equazione generale di cui sopra ed esplicitando adeguatamente, in relazione alla struttura del particolare sistema che si considera, i flussi energetici scambiati dal sistema con l'ambiente⁶ e la variazione nel tempo dell'energia associata al sistema.

3.2.1 L'energia interna.

Considerando un generico sistema TD chiuso non sottoposto ad alcuna azione esterna (campi gravitazionali, campi elettromagnetici ecc.)⁷ e fermo rispetto ad un sistema di riferimento inerziale prefissato, si possono considerare nulle le forme di energia potenziale del sistema relative a quei campi e l'energia cinetica del centro di massa dello stesso sistema rispetto al sistema di riferimento considerato: restano allora da considerarsi le forme di energia cinetica legate ai moti delle particelle del sistema rispetto al suo centro di massa e quelle di energia potenziale legate alle loro posizioni reciproche. *Si viene di conseguenza a definire una restrizione dell'energia totale del sistema E_Σ prima considerata, restrizione associata allo stato "interno" del sistema all'istante considerato.*

Definiamo *energia interna* del sistema ed indichiamo con U tale restrizione della E_Σ .

Se, inoltre, lo stato considerato è di equilibrio omogeneo, l'energia interna dipenderà dalle sole variabili TD di equilibrio (X_1, X_2, \dots, X_n) relative a quello stato:

$$U = U(X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (3.2.4)$$

Coerentemente con la generalizzazione di alcune esperienze "storioche"⁸ e coerentemente col fatto che essa è la manifestazione macroscopica di potenziali di campi conservativi a livello microscopico, si può affermare che *l'energia interna di un sistema TD in uno stato di equilibrio è una funzione potenziale TD*.

Tale funzione:

1. ha le dimensioni di un'energia;
2. è estensiva;
3. è a riferimento arbitrario, cioè determinabile a meno di una costante additiva arbitraria;
4. gode di tutte le proprietà tipiche delle funzioni potenziali;

⁶ Nel caso dei sistemi chiusi non vi sono flussi di materia e quindi la "stesura" del bilancio energetico, non dovendosi considerare i flussi energetici connessi con i flussi di materia, è molto più semplice.

⁷ Ovvero sistemi per i quali tali azioni siano trascurabili nel contesto considerato.

⁸ Ci si riferisce ai classici esperimenti di Joule nei quali fu in definitiva dimostrata l'invarianza dell'integrale dello scambio elementare ($dQ + dW$) al variare della trasformazione di equilibrio γ_{12} effettuata, fermi restando i punti estremi 1 e 2 della trasformazione stessa. Come si è detto precedentemente, questa condizione è sufficiente per affermare l'esistenza di una funzione potenziale del sistema con differenziale $dU = dQ + dW$.

5. la sua variazione elementare, riferita a trasformazioni di equilibrio nel corso delle quali si suppone che il sistema chiuso considerato possa scambiare energia sotto forma solo di calore e lavoro, vale, in termini di calore e lavoro scambiato⁹,

$$dU = dQ + dW. \quad (3.2.5)$$

3.2.2 Il lavoro.

Come si è visto nel capitolo precedente, uno dei modi in cui un sistema TD può scambiare energia con l'ambiente è il lavoro¹⁰, che si riferisce ad uno scambio di energia di tipo coerente, caratterizzato da movimenti di traslazione uniformi, comuni a tutte le particelle che costituiscono il sistema.

Si riconosce anche che, in relazione alla natura del sistema e dell'ambiente, sono possibili, nella interazione tra sistema ed ambiente, vari modi di lavoro. Per definizione, tuttavia, qualsiasi tipo di lavoro si può trasformare completamente in lavoro meccanico e riconducibile quindi al sollevamento di un grave.

L'entità del generico lavoro scambiato tra sistema e ambiente dipende, com'è naturale, dalle caratteristiche del sistema e dell'ambiente durante la trasformazione nel corso della quale ha luogo tale scambio.

Nel caso ideale in cui la trasformazione considerata sia di equilibrio, l'espressione elementare della generica forma di lavoro scambiato può porsi in termini delle *sole coordinate di equilibrio* del sistema chiuso considerato ed assume la forma particolarmente semplice:

$$dW = F_w(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_w, \quad (3.2.6)$$

in cui F_w (detta "forza generalizzata") è funzione delle sole variabili di equilibrio (X_1, X_2, \dots, X_n) del sistema e X_w (detta "coordinata di lavoro") è una variabile o una proprietà di stato, a seconda della scelta delle variabili TD del sistema. L'espressione finita del tipo di lavoro considerato, tra due stati di equilibrio ($X_1, X_2, \dots, X_n)_1$ e ($X_1, X_2, \dots, X_n)_2$ dipende, attraverso le (X_1, X_2, \dots, X_n) dalla trasformazione di equilibrio γ_{12} considerata e vale:

$$W = \int_{\gamma_{12}} F_w(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_w. \quad (3.2.7)$$

E' questa la prima evidenza del vantaggio di considerare, come idealizzazioni delle trasformazioni reali, trasformazioni che siano di equilibrio: mentre in una generica trasformazione reale il lavoro scambiato non può essere espresso in termini delle sole proprietà (peraltro non di equilibrio) del sistema chiuso che si considera, nel corso di una trasformazione di equilibrio ciò accade e rende possibile una immediata valutazione del lavoro scambiato.

Si riportano, in **Tabella 3.2.1**, in valore assoluto, le espressioni elementari del lavoro scambiato in trasformazioni di equilibrio di alcuni particolari sistemi chiusi.

⁹ In questa equazione e, in generale, nella trattazione teorica che segue, Q e W sono considerati *positivi* se *entranti* nel sistema e *negativi* se *uscenti*. Ad ogni modo, la questione dei segni da attribuirsi a queste quantità sarà considerata in dettaglio nel seguito.

¹⁰ Infatti, come visto nel Capitolo 2, il concetto di energia fu introdotto da Newton in termini di lavoro meccanico.

(σ_x : tensione monoassiale; ε_x : deformazione monoassiale; P : pressione; V : volume; σ : tensione superficiale; E : campo elettrico; P : densità di dipolo elettrico; H : campo magnetico; M : densità di dipolo magnetico; μ_0 : permeabilità magnetica del vuoto; $\cdot\cdot$: prodotto scalare).

Natura del lavoro scambiato	Sua espressione elementare
Lavoro di variazione di volume	$P dV$
Lavoro di deformazione monodimensionale di un solido	$V \sigma_x d\varepsilon_x$
Lavoro di variazione di superficie	σdA
Lavoro di polarizzazione di un dielettrico	$E \cdot d(VP)$
Lavoro di magnetizzazione di un sistema magnetico	$\mu_0 H \cdot d(VM)$

Tabella 3.2.1 - Espressioni elementari (in valore assoluto) del lavoro scambiato in trasformazioni di equilibrio di alcuni particolari sistemi.

3.2.3 Il calore.

La prima legge della termodinamica stabilisce che, oltre che attraverso scambi di lavoro, l'energia di un sistema può essere fatta variare attraverso scambi di calore¹¹, ovvero scambi di energia di tipo incoerente. L'entità di tale scambio dipende in generale dalle caratteristiche del sistema e da quelle dell'ambiente nel corso della trasformazione γ_{12} durante la quale ha luogo lo scambio. Nel caso ideale in cui questa trasformazione sia di equilibrio, l'espressione elementare del calore scambiato può porsi in termini delle sole coordinate di equilibrio del sistema chiuso che si considera nel corso della trasformazione γ_{12} detta ed assume la forma particolarmente semplice:

$$dQ = F_q(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_q \quad (3.2.8)$$

e quindi:

$$Q = \int_{\gamma_{12}} F_q(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_q. \quad (3.2.9)$$

Ad esempio, per un sistema chiuso semplice ad un componente e in una trasformazione di equilibrio a V costante si ha:

$$dQ = T dS, \quad (3.2.10)$$

dove S è l'entropia del sistema considerato (vedi Sezione 3.4).

3.2.4 L'equazione di conservazione dell'energia nei sistemi chiusi.

Se nella equazione generale di conservazione (3.2.1) scritta in termini finiti e riferita a sistemi chiusi,

¹¹ L'affermazione che Q ha le dimensioni di una energia è parte integrante della espressione storica del primo principio (si considerino ad esempio i classici esperimenti di Joule, descritti nel **Capitolo 2**).

$$E_{\Sigma}(\theta_2) - E_{\Sigma}(\theta_1) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{\Sigma,in} d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{\Sigma,out} d\theta, \quad (3.2.11)$$

ammettiamo che lo scambio energetico possa avvenire solo sotto forma di calore e di lavoro e distinguiamo in essa tali quantità ponendo,

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{\Sigma,in} d\theta = Q_{in} + W_{in}; \quad \int_{\theta_1}^{\theta_2} \dot{e}_{\Sigma,out} d\theta = Q_{out} + W_{out}, \quad (3.2.12)$$

l'equazione scritta diventa:

$$E_{\Sigma}(\theta_2) - E_{\Sigma}(\theta_1) = (Q_{in} - Q_{out}) + (W_{in} - W_{out}). \quad (3.2.13)$$

Se, inoltre, si pone,

$$Q = Q_{in} - Q_{out} \quad \text{e} \quad W = W_{in} - W_{out}, \quad (3.2.14)$$

si ottiene:

$$E_{\Sigma}(\theta_2) - E_{\Sigma}(\theta_1) = \Delta E_{\Sigma} = Q + W. \quad (3.2.15)$$

Infine, se si considera l'energia totale del sistema chiuso considerato coincidente con la sua energia interna (3.2.4) e si ammette che gli stati 1 e 2 siano di equilibrio, l'equazione di conservazione può porsi nei termini finiti:

$$\boxed{\Delta U = Q + W}. \quad (3.2.16)$$

L'equazione di conservazione espressa in questa forma ristretta sintetizza l'espressione storica del *primo principio della TD*. Si noti che nella (3.2.16) abbiamo supposto che calore Q e lavoro W sono entrambi *positivi* se *entranti* nel sistema.

Al proposito, si sottolinea che questa convenzione non è universalmente accettata, poiché lo sviluppo della TD è legato storicamente alla progettazione di macchine termiche, in cui parte di un calore entrante si converte in lavoro; dunque, nella TD classica, Q risulta *positivo* se c'è un flusso netto di calore *entrante*, mentre W risulta *positivo* se c'è un flusso netto di lavoro uscente dal sistema e dunque la (3.2.16) si modifica in: $\Delta U = Q - W$.

Se, inoltre, l'intera trasformazione è d'equilibrio, si possono applicare la (3.2.6) e la (3.2.8),

$$dQ = F_q(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_q \quad \text{e} \quad dW = F_w(X_1, X_2, \dots, X_n) dX_w, \quad (3.2.17)$$

e l'equazione di conservazione diventa:

$$\boxed{U(X_1, \dots, X_n)_2 - U(X_1, \dots, X_n)_1 = \int_{\gamma_{12}} F_q(X_1, \dots, X_n) dX_q + \int_{\gamma_{12}} F_w(X_1, \dots, X_n) dX_w} \quad (3.2.18)$$

Gli integrali dipendono in questo caso solo dai valori assunti dalle variabili di equilibrio del sistema nel corso della trasformazione di equilibrio γ_{12} considerata.

Si noti che le equazioni scritte esprimono un modo di valutazione "strumentale" delle variazioni dell'energia interna del sistema attraverso misure di lavoro e calore (oppure di solo lavoro se le trasformazioni considerate possono ritenersi adiabatiche). Ne consegue che l'energia interna stessa - e tutte le funzioni energetiche TD - sono definibili sempre a meno di una costante additiva arbitraria e che, nella trattazione di problemi che abbiano a che fare con l'energia interna (o con altre funzioni energetiche TD) conviene sempre, per prima cosa, fissare un riferimento energetico, cioè assegnare un valore arbitrario e di comodo, in un certo stato TD di nostra scelta, alla funzione energetica che si vuole usare, e questo per ogni specie presente nel sistema.

3.3 Legge di conservazione della carica elettrica.

Considerato che la carica elettrica può essere positiva o negativa, l'equazione di conservazione della carica elettrica, per sistemi che ammettono scambi di carica elettrica con l'ambiente, ha la forma del tutto generale:

$$\boxed{\frac{dQ_{el}}{d\theta} = \dot{q}_{el,in} - \dot{q}_{el,out}}, \quad (3.3.1)$$

avendo indicato con Q_{el} la somma con segno di tutte le cariche, positive e negative, presenti nel sistema ad un certo istante e con i vari \dot{q}_{el} i flussi di carica, positiva o negativa, entranti o uscenti dal sistema. Tale equazione può essere riferita sia a sistemi *aperti* che a sistemi *chiusi*, esplicitando adeguatamente, in relazione alla natura del particolare sistema considerato, i flussi di carica elettrica connessi con i flussi di materia ed i flussi di carica elettrica *non* connessi con flussi di materia.

Per sistemi che *non* possono scambiare carica elettrica con l'ambiente l'equazione di cui sopra, essendo nulli tutti i \dot{q}_{el} , diventa, una volta integrata rispetto al tempo:

$$Q_{el} = \text{costante}. \quad (3.3.2)$$

I sistemi di nostro interesse possono considerarsi nella generalità dei casi¹² elettricamente neutri globalmente e localmente e quindi la densità di carica elettrica in ogni punto del sistema e la carica elettrica totale possono ritenersi nulle.

¹² Salvo i sistemi elettrochimici, che saranno trattati come ultimo argomento del corso.

3.4 Entropia e principio evolutivo per sistemi isolati.

Un numeroso insieme di risultati macroscopici e alcuni successivi risultati della TD statistica (vedi **Capitolo 2** e **Appendice 1**) permettono di affermare che, per i sistemi TD chiusi in stati di equilibrio, è definibile e (indirettamente) misurabile una funzione potenziale, estensiva, a riferimento arbitrario, con dimensioni fisiche (energia / temperatura), denominata *entropia* ed indicata con S , tramite la quale sono esprimibili le condizioni evolutive dei sistemi stessi. L'espressione elementare della sua variazione, riferita a trasformazioni di equilibrio, è

$$dS = dQ / T. \quad (3.4.1)$$

Tale espressione permette la valutazione "strumentale" delle variazioni dell'entropia di un sistema chiuso, nei termini,

$$S(X_1, \dots, X_n)_2 - S(X_1, \dots, X_n)_1 = \int_{\gamma_{12}} \frac{dQ}{T}, \quad (3.3.2)$$

essendo γ_{12} una generica trasformazione di equilibrio che connette gli stati $(X_1, \dots, X_n)_1$ e $(X_1, \dots, X_n)_2$. Ne consegue che l'entropia stessa è definibile sempre a meno di una costante additiva arbitraria e che, nella trattazione di problemi che abbiano a che fare con l'entropia conviene sempre, per prima cosa, fissare un riferimento entropico, cioè assegnare un valore arbitrario e di comodo al valore dell'entropia in un certo stato TD, e questo per ogni specie presente nel sistema.

Per quanto riguarda l'ottenimento storico del principio evolutivo (detta seconda legge della termodinamica) è opportuno ricordare che la formulazione originaria di tale principio è nei termini visti nel **Capitolo 2**. Tale formulazione si dimostra essere equivalente a quella qui di seguito usata per semplicità applicativa e riferita ai sistemi isolati; viene estesa nel seguito a sistemi non isolati, chiusi ed aperti, che sono quelli di nostro prevalente interesse.

Condizione evolutiva per i sistemi isolati

Per i sistemi *isolati*, la condizione evolutiva può esprimersi nella forma:

- Affinché una trasformazione finita di un sistema TD isolato compatibile con i vincoli interni e con lo stato iniziale del sistema sia possibile, essa deve avvenire con entropia non decrescente.
- In particolare, la condizione evolutiva con entropia costante individua una classe di trasformazioni ideali e limite del sistema isolato dette trasformazioni reversibili¹³.

Per quanto riguarda l'espressione matematica di tale proposizione, essa può scriversi come:

$$dS (\text{sistema isolato}) \geq 0, \quad (3.4.3)$$

¹³ Questa proposizione rappresenta uno dei possibili modi per enunciare il cosiddetto **secondo principio della TD**.

in ogni punto della trasformazione γ_{12} considerata. Si ha corrispondentemente, riferendosi ad una trasformazione finita,

$$\Delta S_{isol} = \int_{\gamma_{12}} dS_{isol} \geq 0. \quad (3.4.4)$$

S_{isol}					
dS_{isol}	>0	$>= <0$	<0	$=0$	$>= <0$
ΔS_{isol}	>0	>0	<0	$=0$	$=0$
Possibilità	SI	NO	NO	SI (Rev.)	NO

Figura 3.8.1 - I processi relativi ad un sistema isolato possono aver luogo solo con entropia localmente crescente

E' abbastanza evidente che mentre la condizione locale $dS_{isol} \geq 0$ implica la condizione finita $\Delta S_{isol} \geq 0$, non è vero il viceversa, come è illustrato in **figura 3.8.1**. Ciò nonostante, è di uso ricorrente ritenere per ragioni di semplicità formale che, se è valida la condizione finita, sia valida anche la condizione locale. Noi ci uniformeremo a tale uso ritenendo nelle trasformazioni di nostro interesse che

$$\Delta S_{isol} = 0 \Rightarrow S_{isol} = \text{costante} \quad (3.4.5a)$$

e

$$\Delta S_{isol} > 0 \Rightarrow dS_{isol} > 0 \quad (3.4.5b)$$

e quindi esprimeremo la condizione evolutiva solo in termini di variazione finita riferita all'intera trasformazione¹⁴:

$$\sigma = \Delta S_{isol} \geq 0. \quad (3.4.6)$$

Ritenendo stato di equilibrio stabile del sistema isolato considerato quello verso cui il sistema isolato si evolve spontaneamente, si ha, come corollario della condizione evolutiva appena vista, che "In un sistema isolato, tra tutti gli stati di equilibrio compatibili con i vincoli interni e con lo stato iniziale del sistema, è stato di equilibrio stabile quello con entropia massima". Infatti, il sistema isolato, a causa della non diminuzione dell'entropia richiesta dalla disequazione fondamentale, si evolve - a meno di fattori cinetici - verso uno stato col massimo contenuto entropico compatibile con i vincoli interni e con il suo stato iniziale.

¹⁴ Nel seguito, per evitare confusioni con i termini analoghi riferiti ai sistemi non isolati, le variazioni di entropia dei sistemi isolati saranno indicate con la lettera σ , com'è del resto d'uso generale nella letteratura TD.

3.5 Principio evolutivo per sistemi non isolati.

3.5.1 Trasformazioni reversibili e trasformazioni di equilibrio.

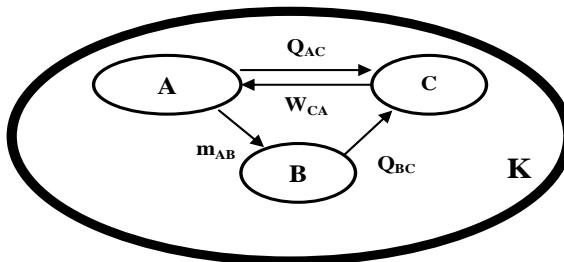


Figura 3.5.1 - Schematizzazione di un processo relativo ad un sistema isolato K, composto da 3 sottosistemi, in termini di scambi di calore, lavoro e materia tra questi sottosistemi.

Inoltre, i sottosistemi non isolati considerati scambiano in generale tra loro materia, calore e lavoro.

Ad esempio e con riferimento alla **Figura 3.5.1**, l'evoluzione del sistema isolato K, costituito dai sottosistemi aperti A e B e dal sottosistema chiuso C, può identificarsi con l'insieme delle trasformazioni dei sottosistemi A,B e C, trasformazioni durante le quali si verificano gli scambi termici Q_{AC} , Q_{BC} , lo scambio di lavoro meccanico W_{CA} e lo scambio di materia m_{AB} .

In base a quanto visto nel paragrafo precedente, è ovvio che, affinché la variazione σ di entropia del generico sistema isolato che si considera sia nulla, è necessario:

1. che le trasformazioni dei sottosistemi che compongono il sistema isolato siano di equilibrio;
2. che gli scambi di materia e di energia tra tali sottosistemi avvengano all'equilibrio, cioè con differenze infinitesime tra i potenziali di scambio T (per il calore), P (per il lavoro meccanico), $\mu_i (i=1,2,\dots,n)$ ¹⁵ (per il trasferimento del generico componente "i").

In sintesi:

$$(trasformazione reversibile del sistema isolato) = (trasformazioni di equilibrio dei sottosistemi non isolati) + (interazioni di equilibrio tra i sottosistemi non isolati)$$

¹⁵ Il significato della proprietà TD locale μ_i - detta potenziale chimico della specie "i" - verrà chiarito nel seguito.

3.5.2 Principio evolutivo per sistemi non isolati.

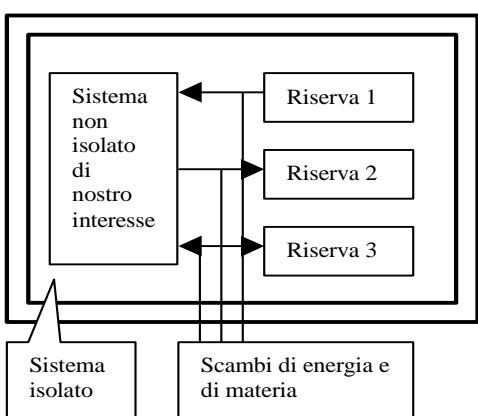


Figura 3.5.2 - Schematizzazione di un processo relativo ad un sistema isolato, composto da tre riserve e dal sistema **non** isolato di nostro interesse, in termini di scambi di calore, lavoro e materia tra le riserve ed il sistema non isolato. Tali trasformazioni hanno effetti di immediata valutazione.

sistema virtualmente isolato composto dal sistema di nostro interesse e da un adeguato numero di sistemi ausiliari detti e applicare a tale sistema isolato la disequazione fondamentale $\sigma \geq 0$, per poi trarre conclusioni sull'evoluzione del sistema non isolato di nostro interesse (**Figura 3.5.2**).

La caratterizzazione di tali sistemi ausiliari è la seguente:

1) Riserve termiche (RT).

Si tratta di sistemi chiusi omogenei caratterizzati da basso coefficiente di dilatazione termica, ottima conducibilità termica e grande capacità termica. Queste proprietà rendono lecito ammettere che a) possano scambiare energia sostanzialmente solo sotto forma di calore, b) che la loro evoluzione, nel corso dello scambio, possa comunque ritenersi di equilibrio, quali che siano le modalità di scambio termico e quali che siano le modalità evolutive dei sistemi con essi interagenti, e c) che la loro temperatura, nel corso dello scambio, possa ritenersi costante.

Ne consegue che,

$$\Delta U_{RT} = Q_{RT} + W_{RT} = Q_{RT} \quad (3.5.2)$$

perché W_{RT} è identicamente nullo, per definizione di riserva termica, e

$$\Delta S_{RT} = \int \frac{dQ_{RT}}{T_{RT}} = \frac{1}{T_{RT}} \int dQ_{RT} = \frac{Q_{RT}}{T_{RT}}, \quad (3.5.3)$$

perché le trasformazioni di una riserva termica sono di equilibrio ed isotermi.

Pur avendo a che fare nella realtà con sistemi non isolati, nell'enunciazione del principio evolutivo ci siamo riferiti a sistemi isolati perché la forma del principio stesso è - per tali sistemi - estremamente semplice:

$$\sigma \geq 0. \quad (3.5.1)$$

Per poter utilizzare tale relazione per i sistemi non isolati, vengono introdotti (sia sperimentalmente che in linea teorica) alcuni sistemi ausiliari di natura estremamente semplice, denominati riserve (dette anche sorgenti o serbatoi) termiche, riserve di lavoro generalizzato e riserve di materia, aventi effetti di trasformazione di immediata valutazione, quali che siano le trasformazioni dei sistemi che con esse interagiscono. Si può così costruire - sia sperimentalmente che in linea teorica - un

2) Riserve di lavoro generalizzato (RL).

Si tratta di sistemi chiusi, anche complessi, capaci di scambiare, in modo sostanzialmente adiabatico ($dQ_{RL} = 0$), lavoro generalizzato secondo trasformazioni di equilibrio. Ne consegue che

$$\Delta S_{RL} = \int \frac{dQ_{RL}}{T_{RT}} = 0, \quad (3.5.4)$$

perché le trasformazioni di una riserva di lavoro generalizzato sono di equilibrio ed adiabatiche, e che

$$\Delta U_{RL} = Q_{RT} + W_{RL} = W_{RL}, \quad (3.5.5)$$

perché dQ_{RL} (e quindi Q_{RL}) è, per definizione di riserva di lavoro generalizzato, identicamente nullo.

3) Riserve di materia (RMAT).

Sistemi aperti capaci di scambiare materia in quantità arbitraria col sistema aperto che si considera. In tali sistemi la materia si ritiene nell'identico stato TD (X_1, \dots, X_n) in cui essa viene scambiata col sistema aperto che si considera. Conseguentemente

$$\Delta U_{RMAT} = u(X_1, \dots, X_n) \Delta M_{RMAT}, \quad (3.5.6a)$$

$$\Delta S_{RMAT} = s(X_1, \dots, X_n) \Delta M_{RMAT} \quad (3.5.6b)$$

dove ΔM_{RMAT} è la variazione di massa della riserva di materia considerata.

3.6 Macchine termiche e macchine frigorifere.

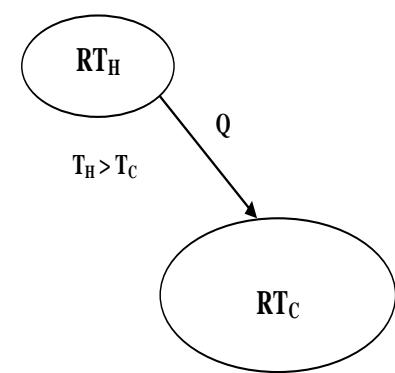


Figura 3.6.1- Schematizzazione di un processo di trasferimento “libero” di calore da una sorgente termica a temperatura maggiore ad una sorgente termica a temperatura minore

- a) **Trasferimento di calore** da una sorgente termica con temperatura maggiore a una sorgente termica con temperatura minore, in assenza di intermediari.

Si consideri un sistema isolato costituito da due sorgenti termiche con temperature T_H e T_C e sia $T_H > T_C$. RT_H ceda a RT_C una quantità di calore Q (**figura 3.6.1**). Si ha:

$$\sigma = \Delta S_{RT_H} + \Delta S_{RT_C} = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_C} = Q \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) > 0 \quad (3.6.1)$$

e quindi il processo considerato è possibile e non reversibile.

Si noti anche che questo tipo di processo tende ad essere reversibile quando le temperature delle due sorgenti tendono ad essere coincidenti: si vede infatti che in questo

caso quando T_H tende a T_C , σ tende a zero.

Al processo inverso, in cui il calore passa liberamente da una sorgente a T minore ad una sorgente a T maggiore, compete invece, come è facile dimostrare, un σ negativo e quindi tale processo è impossibile.

b) Macchine termiche.

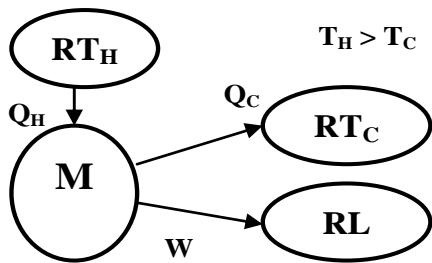


Figura 3.6.2 - Schema di funzionamento di una macchina termica ciclica a due sorgenti termiche.

Le *macchine termiche* sono dei dispositivi che, in maniera continua, producono lavoro meccanico utilizzando parzialmente il calore proveniente da una o più sorgenti termiche a temperatura maggiore e "rigettando" parte del medesimo a una o più sorgenti termiche a temperatura minore. In particolare le considerazioni che seguono si riferiscono a una macchina termica a due sorgenti (**figura 3.6.2**), per le quali si ritiene che sia $T_H > T_C$, ma sono del tutto generalizzabili a una macchina a più di due sorgenti.

Le relazioni da scriversi per una generica trasformazione finita della macchina sono:

$$\begin{aligned} Q_H &= \Delta U_M + Q_C + W; \\ \sigma &= -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} + \Delta S_M \geq 0, \end{aligned} \quad (3.6.2)$$

dove i segni sono indicati in figura, cioè W è il lavoro fatto dalla macchina termica, Q_H è il calore estratto dal serbatoio di calore più caldo RT_H e Q_C è il calore ceduto al serbatoio di calore più freddo RT_C . Se riferiamo le relazioni scritte ad un ciclo di funzionamento della macchina termica, dato che in un ciclo $\Delta U_M = 0$ e $\Delta S_M = 0$ in quanto U_M ed S_M riprendono gli stessi valori, otteniamo:

$$\boxed{\begin{aligned} Q_H &= Q_C + W; \\ \sigma &= -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_C}{Q_H} \geq \frac{T_C}{T_H}. \end{aligned}} \quad (3.6.3)$$

Si può quindi ottenere, in un ciclo di funzionamento della macchina, un lavoro

$$\boxed{W \leq Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right)} \quad (3.6.4)$$

Come visto nel Capitolo 2, il *rendimento* di un ciclo termodinamico è uguale al rapporto tra il lavoro estratto W e il calore estratto dalla sorgente di calore più calda, Q_H , ovvero,

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} \quad \left(\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_{\text{Carnot}} \right). \quad (3.6.5)$$

Dunque il lavoro massimo ottenibile corrisponde ad un rendimento $\eta_{\max} = (1 - T_C/T_H)$, uguale a quello di un ciclo di Carnot, costituito da due isoterme delimitate da due adiabatiche.

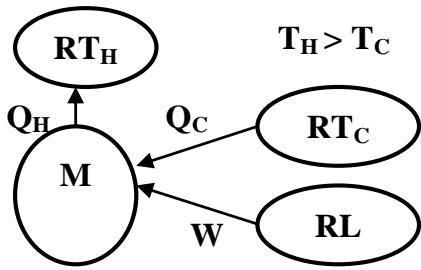


Figura 3.6.3 - Schema di funzionamento di una macchina frigorifera ciclica o di una pompa di calore ciclica (M). Nel caso di macchina frigorifera, RT_2 rappresenta l'interno del frigorifero ed RT_1 l'ambiente in cui è posto il frigorifero. Nel caso della pompa di calore, RT_2 rappresenta l'ambiente esterno ed RT_1 l'ambiente da riscaldare.

c) Macchine frigorifere.

Le *macchine frigorifere* o *macchine refrigeranti* sono dispositivi energetici ciclici il cui scopo primario é quello di sottrarre calore ad una sorgente termica a temperatura minore, T_C , utilizzando lavoro W proveniente da una sorgente di lavoro, e rigettando calore a una sorgente termica a temperatura maggiore T_H (**figura 3.6.3**). Si ottiene, alla fin di un ciclo:

$$Q_H = Q_C + W; \\ \sigma = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_C}{Q_H} \leq \frac{T_C}{T_H}.$$

Da cui si vede che il lavoro da fornire alla macchina frigorifera deve rispettare la disequazione

$$W \geq Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right), \quad (3.6.6)$$

nella quale si è evidenziato il calore Q_C sottratto alla sorgente fredda RT_C . L'efficienza di una macchina refrigerante viene espressa mediante un *coefficiente di prestazione* ω , definito come il rapporto tra l'effetto energetico desiderato, Q_C , e l'energia (di solito elettrica) spesa per conseguire tale effetto, W , ovvero,

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} \quad \left(\omega \leq \omega_{\max} = 1 / \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \right). \quad (3.6.7)$$

Anche in questo caso, si vede che l'efficienza massima, con un rendimento uguale a $\omega_{\max} = 1/(T_H/T_C - 1)$, è quello di un ciclo di Carnot, costituito da due isoterme delimitate da due adiabatiche.

c) Pompe di calore

Le *pompe di calore* sono essenzialmente macchine frigorifere usate come "climatizzatori invernali", in modo tale cioè da sottrarre calore all'ambiente esterno più freddo e, utilizzando lavoro proveniente da una sorgente di lavoro, "rigettare" calore all'ambiente interno più caldo.

Lo schema di processo è identico a quello relativo ad una macchina frigorifera e la disequazione di interesse è

$$Q_H \leq \frac{W}{1 - (T_C/T_H)}, \quad (3.6.8)$$

nella quale si è evidenziato il calore Q_H "rigettato" alla sorgente calda RT_H , cioè all'ambiente da riscaldare. Il rendimento di una pompa di calore viene espressa mediante un coefficiente di prestazione ω , simile a quello di una macchina refrigerante,

$$\omega = \frac{|Q_H|}{|W|} = \frac{|Q_H|}{|Q_H| - |Q_C|} \quad \left(\omega \leq \omega_{\max} = 1 / \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right) \right). \quad (3.6.9)$$

d) Impossibilità di conversione globale e ciclica in lavoro del calore di una sorgente.

Dovrebbe avversi, nel caso (b) di macchina termica, $Q_C = 0$ e $Q_H > 0$ e quindi:

$$W = Q_H \Rightarrow \sigma = -\frac{Q_H}{T_H} < 0. \quad (3.6.10)$$

Di conseguenza, il processo è impossibile: la possibilità di ottenimento ciclico di lavoro utilizzando calore è cioè subordinata alla disponibilità di almeno due sorgenti termiche.

E' importante notare che l'impossibilità detta è riferita a processi ciclici o a processi stazionari. In processi finiti e **non** ciclici si può ben avere trasformazione di calore in lavoro¹⁶ avendo a disposizione una sola sorgente termica.

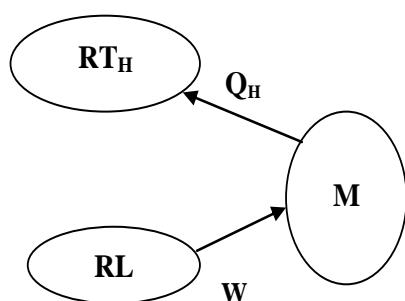


Figura 3.6.4 -- Schematizzazione di un processo ciclico di trasformazione di lavoro in calore (a qualsiasi temperatura).

e) Possibilità di trasformazione globale e ciclica di lavoro in calore (degradazione del lavoro).

Dovrebbe avversi, nel caso (c) di ciclo frigorifero, $Q_C = 0$ e $Q_H > 0$ (**figura 3.6.4**), e quindi sarebbe

¹⁶ Ciò accade, ad esempio, in una espansione finita ottenuta cedendo calore al gas contenuto in un sistema cilindro pistone, secondo le stesse relazioni finora considerate, nelle quali i termini ΔU_M e ΔS_M **non** sono nulli

$$Q_H = W \Rightarrow \sigma = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{W}{T_H} > 0. \quad (3.6.11)$$

Dunque il processo é possibile e non reversibile: è sempre possibile ottenere, in modo ciclico o continuo, e comunque irreversibile, calore (a qualsiasi temperatura) da lavoro.

Il lavoro é quindi in definitiva una "moneta energetica" più "nobile" del calore.

3.7 I sistemi “semplici”.

I risultati generali finora enunciati possono riferirsi, al variare della natura delle variabili di stato X_i ($i=1,2,\dots,n$), a più classi di sistemi che verifichino le ipotesi fondamentali inizialmente enunciate.

Nel seguito faremo riferimento esclusivo ad una classe particolare di sistemi, detti *sistemi semplici*, alla quale possono pensarsi appartenere la quasi totalità dei gas, liquidi e solidi puri e loro miscele nell'ambito di processi industriali fisici e chimici di interesse dell'Ingegneria Chimica.

Essi possono caratterizzarsi nel modo seguente:

Esiste una classe di sistemi, detti *sistemi semplici*, per i quali le variabili di equilibrio possono ritenersi le seguenti:

- P (pressione)
- T (temperatura)
- M_i ($i=1,2,\dots,n$) (massa del generico componente “ i ” del sistema), ovvero
- N_i , ($i=1,2,\dots,n$) (massa in unità molari del generico componente “ i ” del sistema).

Con riferimento alle n -uple di tali variabili di massa si farà uso rispettivamente dei simboli $\mathbf{M}=(M_1,\dots,M_n)$ ed $\mathbf{N}=(N_1,\dots,N_n)$. In corrispondenza a tali variabili estensive, si hanno le variabili specifiche e intensive:

$$x_i^* = M_i / \sum_{k=1}^n M_k \quad (\text{frazione di massa del generico componente “}i\text{”; } \mathbf{x}^* = (x_1^*, \dots, x_n^*)\text{).}$$

$$x_i = N_i / \sum_{k=1}^n N_k \quad (\text{frazione molare del generico componente “}i\text”; } \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)\text{).}$$

Come si vedrà in seguito, a seconda dei casi, é possibile e opportuno descrivere lo stato dei sistemi semplici che si considereranno con le prime due variabili che non siano T e P , ma altre due a loro equivalenti (es. S e V). Salvo i cenni qui ritenuti essenziali e appena fatti alle variabili di composizione, una trattazione esauriente delle grandezze esplicitamente legate a tali variabili verrà fatta nei capitoli riguardanti i sistemi a più componenti.

3.8 Apparecchiature aperte con contorno rigido.

Consideriamo un'apparecchiatura A con contorno rigido, cioè invariabile nel tempo, attraversata da una o più correnti gassose, liquide ed eventualmente solide, costituite, nel caso più generale, da miscele di più componenti, e capaci di scambiare con l'ambiente potenza termica, potenza meccanica o potenza elettrica (**figura 3.8.1**).

Siano definite nei condotti di ingresso nell'apparecchiatura e di uscita dall'apparecchiatura ed ivi debolmente variabili con la posizione e col tempo le grandezze:

z : quota dell'asse del generico condotto rispetto ad una quota di riferimento.

P : pressione del fluido.

T : temperatura del fluido.

x^* : composizione massica del fluido (eventualmente, composizione molare \mathbf{x}).

$v=v(T,P,\mathbf{x})$: volume specifico (massico o molare) del fluido.

$u=u(T,P,\mathbf{x})$: energia interna specifica (massico o molare) del fluido.

w : velocità del fluido¹⁷ rispetto ad un riferimento prefissato.

$s=s(T,P,\mathbf{x})$: entropia specifica (massica o molare) del fluido.

\dot{m} : portata di massa del fluido (eventualmente, portata molare \dot{n}).

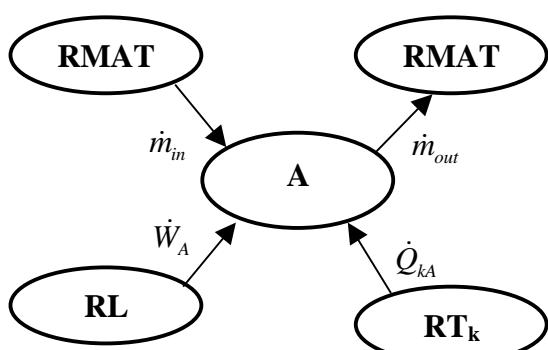


Figura 3.8.1 - Schema di una apparecchiatura con contorno rigido funzionante a fluido.

La equazione di conservazioni della massa (3.1.1) diventa nel caso di miscele a n componenti, in assenza di reazioni chimiche,

$$\sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} = \frac{dM_A}{d\theta}. \quad (3.8.1)$$

$$\sum \dot{m}_{i,in} - \sum \dot{m}_{i,out} = \frac{dM_{i,A}}{d\theta} \quad (3.8.2)$$

con $i = 1, 2, \dots, (n-1)$, dove M_A è la massa contenuta nell'apparecchiatura (A), il pedice i si riferisce al componente i -esimo e le sommatorie sono da intendersi estese a tutti i condotti di ingresso ("in") e a tutti i condotti di uscita ("out"). Si noti inoltre che, come visto, la portata massica si può esprimere come il rapporto tra la portata volumetrica e il volume specifico,

$$\boxed{\dot{m} = \dot{V}/v}. \quad (3.8.3)$$

In presenza di reazioni chimiche, è d'obbligo, come è stato già espresso nell'Eq. (3.1.3), la rappresentazione *molare* delle masse; inoltre, i riferimenti per le entalpie e le entropie devono essere chimicamente coerenti (come si vedrà più avanti).

¹⁷ L'ipotesi di velocità uniforme nei condotti di ingresso e di uscita è coerente solo con un fluido con viscosità nulla. Per scrivere correttamente l'equazione di bilancio energetico nei casi in cui l'ipotesi fatta non fosse ammissibile, bisogna tenere debito conto, nei termini dell'equazione in cui compare la velocità, della effettiva e **non** uniforme distribuzione di velocità nei condotti stessi.

Per quanto riguarda il bilancio di energia (3.2.1), l'energia E_Σ contenuta nell'apparecchiatura si può ritenere uguale alla sua energia interna, quando a) l'apparecchiatura è ferma e dunque la sua energia cinetica è nulla; b) l'energia potenziale è costante (e quindi la sua derivata temporale è nulla). Inoltre, l'energia può entrare o uscire per via convettiva, cioè associata ai flussi fluidi in ingresso e uscita, oppure sotto forma di lavoro e calore; dunque otteniamo:

$$\frac{dU_A}{d\theta} = \dot{Q}_A + \dot{W}_{tot} + \dot{e}_{in} - \dot{e}_{out}, \quad (3.8.4)$$

dove \dot{e} è il flusso totale di energia associata ai flussi di materia entranti o uscenti. Questi ultimi, a loro volta, si possono esprimere come il prodotto tra la portata massica e l'energia specifica per unità di massa, $\dot{e} = \dot{m}e$, dove $e = u + \frac{1}{2}w^2 + gz$ è uguale alla somma di energia interna, energia cinetica ed energia potenziale specifiche. Anche il lavoro \dot{W}_{tot} è la somma del lavoro scambiato al contorno del sistema (il cosiddetto “shaft work”, dovuto, ad esempio, ad una pompa), \dot{W}_A , più il lavoro fatto dalle forze di pressione all'ingresso e all'uscita. Questo termine tiene conto del fatto che un generico flusso entrante in un sistema, per entrare nel sistema, deve cedere al sistema stesso una potenza $(P\dot{V})_{in} = (P\dot{m}v)_{in}$, mentre il sistema stesso cede al generico flusso uscente, per farlo uscire, una potenza $(P\dot{m}v)_{out}$. Si ottiene, in definitiva, l'equazione di bilancio,

$$\frac{dU_A}{d\theta} = \sum \dot{m}_{in} \left(\frac{1}{2}w^2 + gz + u + Pv \right)_{in} - \sum \dot{m}_{out} \left(\frac{1}{2}w^2 + gz + u + Pv \right)_{out} + \dot{Q}_A + \dot{W}_A, \quad (3.8.5)$$

dove $\dot{Q}_A = \sum_{k=1}^m \dot{Q}_{k,A}$ e $\dot{W}_A = \sum_{k=1}^m \dot{W}_{k,A}$ sono, rispettivamente, la potenza termica globale e quella di lavoro generalizzato globale scambiate dall'apparecchiatura attraverso il suo contorno e ritenute positive se entranti nell'apparecchiatura.

Infine, la condizione evolutiva si può esprimere nella forma seguente,

$$\dot{\sigma} = \sum \dot{m}_{out} s_{out} - \sum \dot{m}_{in} s_{in} - \sum \frac{\dot{Q}_{k,A}}{T_k} + \frac{dS_A}{d\theta} \geq 0, \quad (3.8.6)$$

dove T_k è la temperatura della generica sorgente termica con cui l'apparecchiatura scambia la potenza termica $\dot{Q}_{k,A}$ ($k=1,2,\dots,m$).

Una versione semplificata della (3.8.5) in condizioni stazionarie fu ricavata nella prima metà del '700 dallo scienziato svizzero Daniel Bernoulli. Non essendo ancora nota la prima legge della termodinamica, la, cosiddetta, equazione di Bernoulli esprime la conservazione dell'energia meccanica e dunque non vi compare il calore scambiato, né l'energia interna.

Con queste ipotesi, l'equazione di Bernoulli si ottiene dividendo la (3.8.5) per la portata massica (la stessa in entrata e in uscita), come segue:

$$\left(\frac{1}{2}w^2 + gz + Pv\right)_{in} + \dot{w}_A = \left(\frac{1}{2}w^2 + gz + Pv\right)_{out}, \quad (3.8.7)$$

dove $\dot{w}_A = \dot{W}_A / \dot{m}$ è la potenza per unità di portata. Ovviamente, l'equazione di Bernoulli si applica solo nei casi in cui sono trascurabili tutti gli effetti termici, inclusi quelli dissipativi.

Si noti infine che, nella maggior parte delle applicazioni di nostro interesse, sono trascurabili le variazioni di energia cinetica e potenziale fra entrata ed uscita dell'apparecchiatura e si considerano in prevalenza regimi stazionari. In queste ultime ipotesi, le relazioni fondamentali assumono la forma semplificata riportata nella tabella che segue.

Dalla (3.8.5) appare naturale definire la seguente funzione termodinamica,

$$H = U + PV \quad (\text{ovvero } h = u + Pv), \quad (3.8.8)$$

detta *entalpia*. Come sarà dimostrato nel **Capitolo 5**, l'entalpia è una funzione potenziale termodinamica.

Apparecchiatura aperta con contorno rigido, funzionante a fluido in regime stazionario e in assenza di reazioni chimiche

$$\sum \dot{m}_{in} = \sum \dot{m}_{out}. \quad (3.8.9)$$

$$\sum \dot{m}_{i,in} = \sum \dot{m}_{i,out} \quad i = 1, 2, \dots, (n-1). \quad (3.8.10)$$

$$\Delta H = \sum \dot{m}_{out} h_{out} - \sum \dot{m}_{in} h_{in} = \dot{Q}_A + \dot{W}_A. \quad (3.8.11)$$

$$\dot{\sigma} = \sum \dot{m}_{out} s_{out} - \sum \dot{m}_{in} s_{in} - \sum \frac{\dot{Q}_{k,A}}{T_k} \geq 0. \quad (3.8.12)$$

Si noti che, in questo caso, i dati TD necessari per la risoluzione del problema si riducono alle funzioni $h(T, P, x)$ ed $s(T, P, x)$ nelle varie condizioni (T, P, x) relative ai condotti di ingresso e di uscita dell'apparecchiatura.

In pratica, la differenza tra il bilancio di energia in un sistema chiuso e quello in un sistema aperto è che l'energia interna è sostituita dall'entalpia.

3.9 Riferimenti energetici ed entropici nei sistemi reagenti.

L'indeterminazione additiva del valore dell'energia interna e dell'entropia dei singoli sistemi comporta che le energie interne e le entropie di due o più sistemi semplici di

natura diversa differiscono anch'esse per costanti arbitrarie: ciò non è accettabile nel dominio delle trasformazioni chimiche perché a qualsiasi trasformazione chimica fissata corrisponderebbero variazioni energetiche ed entropiche arbitrarie, dipendenti dai riferimenti arbitrari, energetici ed entropici, dei reagenti e dei prodotti di reazione. Poiché tali variazioni sono invece *sperimentalmente misurabili*¹⁸ e quindi univocamente determinate dalla reazione chimica che si considera, *nell'ambito dei sistemi sede di reazioni chimiche si rende necessario assegnare all'energia interna (o a qualsiasi altra funzione energetica¹⁹) e all'entropia delle varie specie chimiche un riferimento che tenga conto della unicità del valore di tali effetti di trasformazione.* È opportuno inoltre considerare, nella espressione delle entropie delle singole specie chimiche, alcuni risultati generali riguardanti le trasformazioni TD e le proprietà della materia nell'intorno dello zero assoluto di temperatura.

Si fanno conseguentemente le seguenti scelte:

a) Per l'*entalpia*

Si sceglie una T^* di riferimento, e si pone, per la generica specie k :

- $h_k(1 \text{ atm}, T^*) = 0$, se k è un elemento nel suo stato di aggregazione stabile alla temperatura considerata;
- $h_k(1 \text{ atm}, T^*) = \Delta_r H_{f,k}^\circ(T^*)$ (entalpia di formazione standard della specie k alla temperatura T^*), se k è un elemento in un suo stato di aggregazione non stabile alla temperatura che si considera oppure se k è un composto²⁰. Scelto tale riferimento, l'entalpia della specie k a temperatura T sarà

$$h_k(T) = h_k(T^*) + \bar{c}_P(T, T^*)(T - T^*). \quad (3.9.1)$$

b) per l'*entropia*

All'entropia di un sistema TD in uno stato di equilibrio omogeneo, allo zero assoluto di temperatura²¹ può essere attribuito valore zero.

Questa proposizione, detta *postulato di Nerst*, è nota come terzo principio della TD. Con questa posizione si riesce ad attribuire all'entropia un valore a riferimento assoluto per tutti i sistemi in stati di equilibrio e tale riferimento assoluto è "chimicamente" coerente²².

¹⁸ Ad una reazione chimica "libera" isobara isoterna è associato un effetto termico sperimentalmente misurabile Q_P , che coincide con la variazione dell'entalpia del sistema reagente nel corso della reazione considerata. Ad una reazione chimica isobara isoterna e **reversibile**, che avviene **necessariamente** con scambio di lavoro elettrico con l'ambiente (e quindi **non** può essere libera), è associato un effetto termico sperimentalmente misurabile $Q_{T,P}$, che, diviso per T , coincide con la variazione dell'entropia del sistema reagente nel corso della reazione considerata.

¹⁹ Infatti i riferimenti delle funzioni energetiche sono reciprocamente dipendenti, secondo le equazioni: $u^* = h^* - P^* v^*$; $a^* = h^* - P^* v^* - T^* s^*$; $g^* = h^* - T^* s^*$, essendo (T^*, P^*) le variabili dello stato di riferimento scelto e riferendosi l'indice "*" a tale stato di riferimento. In TD chimica si sceglie di dare un riferimento all'entalpia, piuttosto che all'energia interna, dato che dell'entalpia si fa un uso molto più ricorrente che non dell'energia interna. Per la definizione delle funzioni a e g (che peraltro dovrebbero essere note dal corso di chimica) si veda più avanti.

²⁰ L'entalpia di formazione standard, con dimensioni (energia / massa molare), sarà definita nel capitolo sui sistemi chimicamente reagenti. Essa viene generalmente data, nelle tavole, a 298 K.

²¹ Queste condizioni individuano un solido cristallino perfetto.

3.10 “Dissipazione” e analisi TD dei processi.

Si consideri un generico processo stazionario che abbia luogo in una apparecchiatura aperta con contorno rigido. Dalle relazioni fondamentali approssimate,

$$\sum \dot{m}_{in} h_{in} - \sum \dot{m}_{out} h_{out} + \dot{Q}_A + \dot{W}_A = 0, \quad (3.10.1)$$

$$\dot{\sigma} = \sum \dot{m}_{out} s_{out} - \sum \dot{m}_{in} s_{in} - \sum \frac{\dot{Q}_{k,A}}{T_k} \geq 0, \quad (3.10.2)$$

valide sotto opportune (e note) ipotesi, e ritenendo che si abbia a che fare con una sola riserva termica con temperatura $T=T_{amb}$, si ottiene, sostituendo la seconda equazione nella prima:

$$\dot{W}_A = \sum (\dot{m}h)_{out} - \sum (\dot{m}h)_{in} - T_{amb} [\sum (\dot{m}s)_{out} - \sum (\dot{m}s)_{in}] + T_{amb} \dot{\sigma}. \quad (3.10.3)$$

Per un processo *reversibile al quale competano le stesse condizioni di ingresso e di uscita del processo reale*, essendo $\dot{\sigma} = 0$, si avrà,

$$\dot{W}_{rev} = \sum (\dot{m}h)_{out} - \sum (\dot{m}h)_{in} - T_{amb} [\sum (\dot{m}s)_{out} - \sum (\dot{m}s)_{in}], \quad (3.10.4)$$

e quindi, in generale, e considerando i due casi possibili nel verso di scambio di \dot{W} :

$$\dot{W}_{in} = \dot{W}_{in,rev} + T_{amb} \dot{\sigma}; \quad (3.10.5)$$

$$\dot{W}_{out} = \dot{W}_{out,rev} - T_{amb} \dot{\sigma}. \quad (3.10.6)$$

Quindi, nel caso in cui l'apparecchiatura generi potenza, il termine $T_{amb} \dot{\sigma}$ rappresenta la perdita di potenza che si ha nel processo reale rispetto all'analogo²³ processo reversibile. Nel caso in cui l'apparecchiatura assorba potenza, lo stesso termine rappresenta la potenza in più che è richiesta nel processo reale, rispetto all'analogo processo reversibile. Il termine suddetto viene di conseguenza e piuttosto ragionevolmente chiamato *dissipazione* oppure *potenza dissipata* relativa al processo reale considerato.

Da un altro punto di vista, la (3.10.6) esprime la potenza ottenibile quando il sistema in esame si mette in contatto con un'unica sorgente di calore. Tale potenza si dice *potenza equivalente ottimale* o, più semplicemente, *exergia*.

La considerazione di questa quantità o di altre quantità ad essa legate permette di dare una valutazione, strettamente TD, dell'efficienza globale di un processo e permette di studiare come tale efficienza globale TD vari al variare di certe scelte di processo. Tale studio viene chiamato *analisi TD dei processi* e verrà trattato, in maggiore dettaglio, nel corso di Chimica Industriale.

²² Per valutare la generica $s_k(T,P)$ in questo riferimento assoluto, uno dei modi è di considerare l'evoluzione termica della specie k dalle condizioni ($T=0\text{ K}$, P) (in cui tutti i sistemi sono solidi) alle condizioni ($T=T$, P), tenendo conto anche delle transizioni di fase che in tale intervallo hanno luogo.

²³ Nel senso detto di condizioni TD delle correnti di ingresso e di uscita identiche nei due processi.

Letture aggiuntive

- H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics*, Wiley, New York (1985). In questo testo si trova una trattazione assiomatica della termodinamica. Noi ce ne siamo serviti in questo capitolo, anche se nel Capitolo 2 abbiamo fornito una giustificazione fisica degli assiomi.
- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.)*. Capitoli 2 e 3. Ottimo testo per l'ingegneria chimica. Anche qui l'entropia e la seconda legge vengono definite in modo assiomatico.
- J.M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (IV ed.)*. Capitolo 2. Qui si trova una trattazione più classica della termodinamica (infatti Smith fu studente di Zemansky), con la seconda legge introdotta attraverso il ciclo di Carnot, come abbiamo visto nel Capitolo 2.
- E.P. Gyftopoulos and G.P. Beretta, *Thermodynamics. Foundations and Applications*, MacMillan, New York (1991). Capitolo 4. Qui la seconda legge viene introdotta seguendo lo schema di Keenan e Hatsopoulos.

3.17 Esercizi

E3.01 - Problema dello scaldabagno. Si consideri il riscaldamento di una massa d'acqua M contenuta in uno scaldabagno ottenuta fornendo una potenza elettrica $\dot{W}_{el,in}$. Si richiede un bilancio di energia, con valutazione della funzione $T(\theta)$ (temperatura media T all'istante θ) della massa d'acqua contenuta nello scaldabagno.

E3.02 - Problema della pentola di fagioli. Uscendo da casa, lasciamo sul gas una pentola contenente acqua e fagioli, in fase di ebollizione. Ritornando dopo un'ora, notiamo che il livello dell'acqua nella pentola è calato di 2 cm. Qual è la portata di metano, ritenuta stazionaria, alimentata al fornello?

E3.03 - Mostrare che, dal punto di vista energetico, una pompa di calore è più conveniente di una stufa elettrica. Si quantifichi questa convenienza nel caso in cui $T_{est} = 0^\circ C$, $T_{int} = 20^\circ C$ e $\dot{W}_{el,stufa} = 3kW$.

E3.04 - Si valuti la potenza assorbita da un frigorifero stazionario reversibile che assorbe 30 KJoule/min da una camera a $+4^\circ C$, essendo $20^\circ C$ la temperatura ambiente.

E3.05 - Il lavoro elementare isotermo isobaro da cedere al sistema per variare l'area superficiale di un liquido è esprimibile nei termini $dW_{in} = +\gamma dA$, essendo γ la tensione superficiale del liquido alla temperatura considerata.

Si valuti il lavoro necessario per la nebulizzazione di un litro d'acqua in particelle con raggio di $5 \times 10^{-6} m$, a temperatura ambiente.

E3.06 - Si calcoli la velocità massima di uscita di un liquido incomprimibile da un serbatoio avente un foro alla base. Utilizzando questo risultato, si calcoli il tempo necessario per svuotare un serbatoio cilindrico, in cui inizialmente sia presente una quantità nota di liquido.

Capitolo 4 Proprietà Volumetriche e Calorimetriche.

Dato che nessun problema termodinamico può essere affrontato senza la conoscenza di adeguati dati sperimentali e dato che, come si vedrà nel seguito, tramite le relazioni TD fondamentali è possibile valutare qualsiasi dato TD attraverso la conoscenza della funzione $f(P,v,T)=0$ (correlazione volumetrica) e della funzione $c_p(T,P)$ bassa (calore specifico a bassa pressione), appare opportuno trattare, a questo punto, sebbene in modo piuttosto limitato¹, di tali fondamentali funzioni.

In particolare, in questo capitolo, saranno descritte alcune correlazioni volumetriche e alcune correlazioni per i calori specifici di fasi solide, liquide e gassose dei sistemi ad un componente. Nel corso del capitolo, si applica implicitamente la *regola delle fasi* di Gibbs (si veda il **capitolo 9**), che stabilisce che un sistema avente N componenti e F fasi ha un numero di gradi di libertà uguale a $V = 2 + N - F$ e quindi un sistema a un componente presenta $3 - F$ gradi di libertà. Si vede allora che un sistema a un componente e monofase ha 2 gradi di libertà, che significa che il suo stato viene definito una volta fissate due variabili indipendenti, quali ad esempio P e v , oppure P e T , o u ed s . Quando sono presenti due fasi coesistenti, un sistema a un componente presenta 1 grado di libertà: lo stato dell'acqua liquida in equilibrio con il suo ghiaccio è definito da un unico parametro, ad esempio dalla sua temperatura: se, ad esempio, tale temperatura è di 0°C , sappiamo che la pressione deve essere di 1 atm. Infine, con tre fasi in mutuo equilibrio, il numero di gradi di libertà è 0 e quindi pressione e temperatura per cui le tre fasi sono in equilibrio sono obbligate (punto triplo).

4.1 Diagrammi termodinamici di sistemi a un componente.

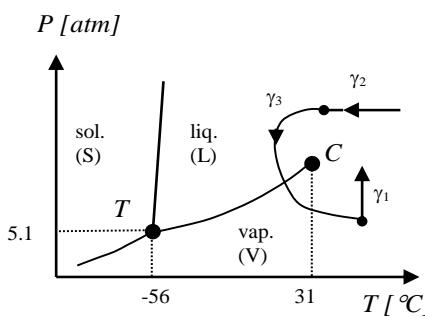


Figura 4.1.1 - Diagramma di equilibrio nel piano (T,P) della CO_2 . T = punto triplo. C = punto critico.

media. In genere, le linee di equilibrio $S\text{-}V$ e $L\text{-}V$ sono monotone crescenti; come vedremo più avanti, ciò è dovuto al fatto che la fase solida e la fase liquida sono sempre più dense della fase

Si può osservare sperimentalmente, per un dato sistema ad un componente, l'esistenza di una fase gassosa², di una o più fasi liquide³ e di una o più fasi solide. Come detto sopra, ciascuna di queste fasi esiste, in condizioni di stabilità TD⁴, in opportune regioni del piano (T,P) . Vi è equilibrio tra *due* generiche fasi α e β lungo la generica linea $P=f_{\alpha\beta}(T)$ appartenente a tale piano, e detta *linea di equilibrio bifasico $\alpha\beta$* , e vi è equilibrio⁵ fra *tre* di esse in uno o più punti, detti punti tripli⁶.

In **figura 4.1.1** si riporta, come esempio di validità pressoché generale, il diagramma di equilibrio nel piano (T,P) per l'anidride carbonica fino a pressioni e temperature

¹ Le poche tabelle di dati e le poche correlazioni predittive che, nel manuale dei dati, fanno riferimento a questo capitolo - e, in generale, a tutti gli altri capitoli - debbono di conseguenza ritenersi del tutto indicative e di ampiezza assolutamente limitata rispetto a ciò che esiste a disposizione in letteratura e nelle banche dati elettroniche. Va infine detto che talvolta - in sede di progetto di un processo - a causa della natura delle specie considerate o delle condizioni operative, si possono presentare casi in cui i dati necessari non siano accettabilmente ottenibili in alcuno dei modi detti: in tali casi essi vanno necessariamente ottenuti per via sperimentale.

² Detta, indifferentemente in questo testo, anche fase "vapore".

³ Per alcuni sistemi, nell'intorno dello zero assoluto di temperatura, possono esistere più fasi liquide (esempio He).

⁴ Va tenuto presente che, soprattutto nello stato solido, possono esistere di fatto fasi TD instabili, di grande importanza industriale, che però, in quanto instabili, non possono comparire in diagrammi di equilibrio TD.

⁵ Un'adeguata caratterizzazione delle parole "stabilità" ed "equilibrio" relativamente a queste situazioni sarà fatta in un capitolo successivo.

⁶ Il punto triplo comunemente inteso è quello relativo all'equilibrio solido-liquido-gas: possono esistere altri punti tripli, relativi ad esempio a tre diverse fasi solide.

vapore. Anche la curva di equilibrio $S-L$ ha in genere una pendenza positiva, ma ci sono delle eccezioni, come l'acqua ed il bismuto, in cui la fase solida è meno densa della fase liquida e dunque la linea d'equilibrio $S-L$ si presenta con inclinazione negativa (si veda la figura qua sotto). Ciò significa che mentre per la maggior parte delle sostanze un aumento di pressione isotermo favorisce la transizione liquido-solido, per l'acqua e il bismuto esso favorisce la transizione inversa (si pensi all'acqua del mare, che conserva lo stato liquido anche a pressioni elevatissime). Si nota inoltre che l'unica linea d'equilibrio con estensione limitata è quella $L-V$. L'estremo destro di tale linea è detto punto critico ed è indicato con C .

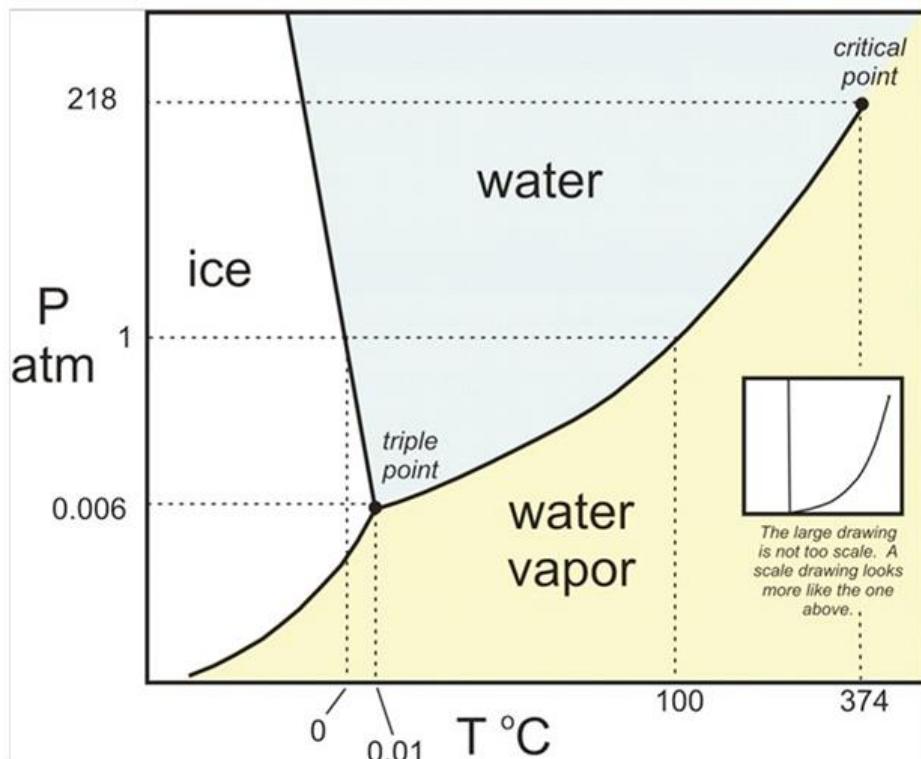


Diagramma di equilibrio nel piano (T,P) dell'acqua.

Nel punto critico tutte le proprietà TD della fase liquida e della fase gassosa sono identiche: in tale punto tali fasi sono indistinguibili.

Per temperature superiori alla T_c si può passare senza discontinuità di fase⁷, per compressione isotermica (trasformazione γ_1 in **Figura 4.1.1**), da densità tipiche di un gas a densità (maggiori) tipiche di un liquido. Analogi risultati si può ottenere, per pressioni superiori alla P_c , con un raffreddamento isobaro (trasformazione γ_2 nella stessa figura). Nel corso della trasformazione γ_3 , invece, si ha una discontinuità di fase $L-V$ nell'“attraversamento” della curva di equilibrio $L-V$.

L'importanza fondamentale del punto critico sta comunque nella descrizione delle proprietà TD dei sistemi: si nota infatti sperimentalmente che molte proprietà dei sistemi possono essere generalizzate abbastanza soddisfacentemente se espresse in termini di variabili riferite a quelle del punto critico.

Più precisamente, definite *coordinate ridotte* di un certo fluido in un certo stato (T,P) le grandezze adimensionali

⁷ Le transizioni di fase discontinue vengono comunemente detti anche "passaggi di stato".

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{temperatura ridotta}); \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{pressione ridotta}) \quad (4.1.1)$$

(nello stesso modo si può definire anche un volume molare ridotto, $v_r = v/v_c$), si vede sperimentalmente che a molte proprietà dei fluidi di nostro interesse si può dare in modo soddisfacente una espressione generalizzata, cioè uguale per tutti i fluidi considerati, in termini di variabili ridotte. Diciamo che due o più fluidi sono in uno *stato corrispondente* se hanno gli stessi valori delle variabili ridotte⁸.

Si riportano nella **tavola B.1** le costanti critiche di alcuni sistemi ad un componente. In esse compare anche la quantità adimensionale z_c , detta **compressibilità critica** e definita come,

$$z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad (4.1.2)$$

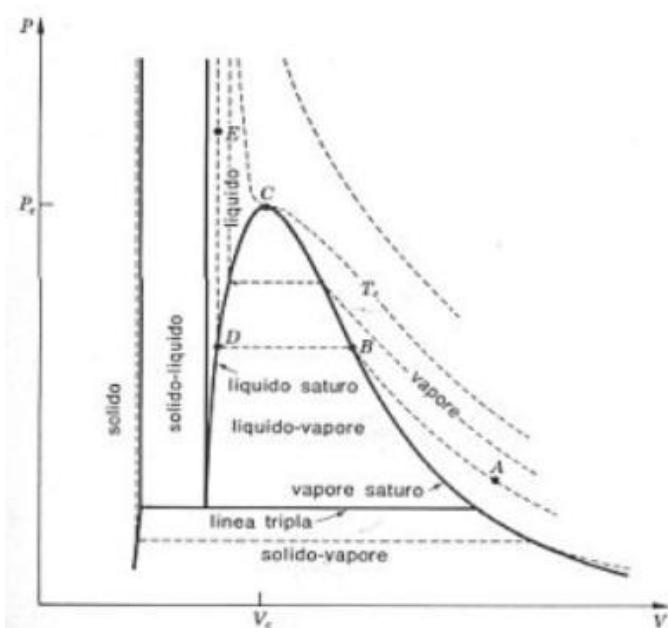


Figura 4.1.2 – Diagramma (v, P) di un sistema a un componente.

e la quantità adimensionale ω , detta **fattore acentrico**, e definita più avanti. Valori delle costanti critiche sono facilmente reperibili sul sito web nel NIST (National Institute of Standards and Technology).

Nella **figura 4.1.2** viene riportato un tipico diagramma di fase nel piano (v, P) per un sistema ad un componente⁹. In tale diagramma si nota che per $T > T_c$ le isoterme sono ben approssimate da iperboli equilatere e comunque ad una data P corrisponde un ben definito valore di v . Invece, l'isoterma critica T_c ammette flesso orizzontale nel punto critico. Ciò comporta che:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0, \quad \text{quando } v = v_c; T = T_c. \quad (4.1.3)$$

Queste relazioni, che vengono dimostrate formalmente nel **Capitolo 6**, costituiscono un vincolo molto importante tra le variabili T , P e v nell'intorno del punto critico.

⁸ Evidentemente, due o più fluidi diversi, nello stesso stato corrispondente, cioè con valori uguali delle variabili ridotte, hanno valori tra loro diversi delle variabili T e P , avendo valori diversi delle variabili critiche.

⁹ In TD può essere conveniente, a seconda del particolare problema trattato, usare anche di altri piani TD, cioè di rappresentazioni fatte rispetto a variabili TD diverse da v e P . Saranno riportati esempi in tal senso nel **Capitolo 5**, dopo aver introdotto opportunamente altre proprietà termodinamiche di interesse.

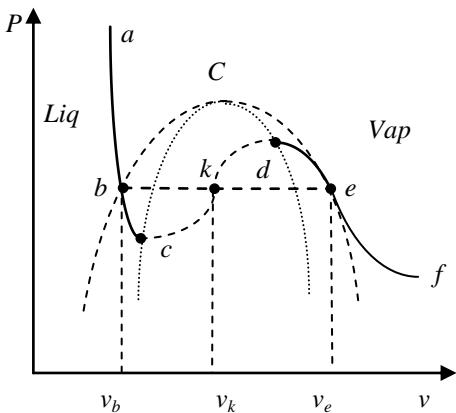


Figura 4.1.3

Nel diagramma (v, P) , come in altri diagrammi di stato, inoltre, sono rappresentabili esplicitamente delle zone di equilibrio bifasico, cioè zone in cui possono esistere stabilmente sistemi bifasici ($L-V$, $L-S$, ...). Con riferimento alla **figura 4.1.3**, tali punti giacciono sotto la curva tratteggiata bCe dove, oltre ai valori delle variabili TD tipiche del diagramma, sono precise le frazioni di massa delle due fasi presenti all'equilibrio. In particolare, in equilibri bifasici in cui sia presente la fase vapore, la frazione di massa di vapore viene detta *titolo (quality)* della miscela bifasica considerata. Più precisamente, si dimostra che nel generico sistema bifasico a un componente LV (e in generale nel generico sistema bifasico, a un componente, $\alpha\beta$) avente composizione in fase L e in fase V individuate

dall'ascissa $v^{LV} = v_k$ corrispondente al punto k di **Figura 4.1.3**, le quantità molari di liquido e di vapore sono inversamente proporzionali alla distanza del punto k dai punti $(b$ ed $e)$ rappresentativi delle condizioni rispettivamente del liquido e del vapore.

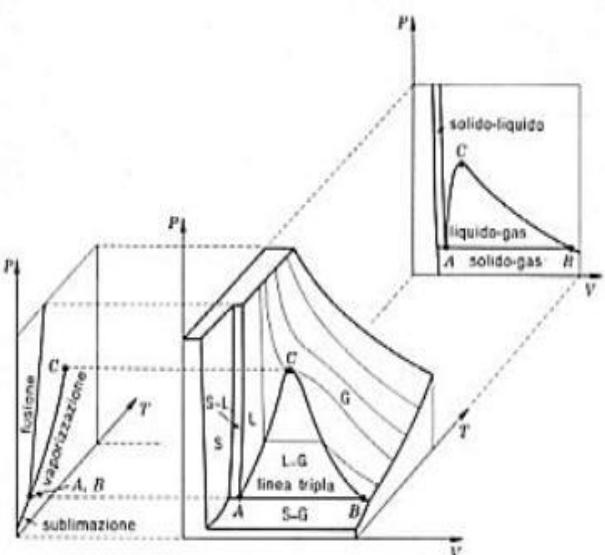
Questo risultato - detto *regola della leva* - si ottiene considerando che qualsiasi proprietà estensiva relativa a un sistema bifasico è data semplicemente dalla somma delle omonime proprietà delle due fasi. Nel caso specifico, facendo riferimento al volume, si ha:

$$V^{LV} = V^L + V^V \Rightarrow Nv^{LV} = N^L v^L + N^V v^V,$$

essendo $N=N^L+N^V$, e dove, con riferimento alla **Figura 4.1.3**, $v^L=v_b$ e $v^V=v_e$. Si ottiene immediatamente che

$$\boxed{\frac{N^V}{N^L} = \frac{v^{LV} - v^L}{v^V - v^{LV}} = \frac{v_k - v_b}{v_e - v_k}}. \quad (4.1.4)$$

Combinando i diagrammi $T-P$ e $v-P$, si ottiene il diagramma $v-P-T$ riportato a lato.



Come si vedrà nel **Capitolo 6**, dal principio evolutivo si può ottenere una condizione di stabilità interna dei sistemi TD nei termini $(\partial P / \partial v)_T < 0$. Questa condizione comporta che una isoterma del liquido o del gas nel piano $v-P$ deve essere monotonicamente decrescente. Ora, mentre per $T > T_c$, le isoterme sono curve strettamente monotone e dunque, ad ogni valore di P , corrisponde un solo valore di v , per $T < T_c$, invece, ogni isoterma ha un massimo ed un minimo, tra cui è compreso un intervallo in cui la isoterma si interrompe e che è dunque privo di significato fisico. Ad esempio, si consideri la curva isoterma $abckdef$ di **figura 4.1.3**: essa, con adeguati (e delicati) accorgimenti operativi, può essere estesa nella realtà oltre i punti di intersezione con la curva di equilibrio del liquido (punto b) o del vapore (punto e), dove ordinariamente il sistema si separa in due fasi. Queste porzioni di isoterme (tratti bc e de in figura) rappresentano delle condizioni di *metastabilità* di liquido surriscaldato e di vapore sottoraffreddato e si arrestano nei punti c e d in cui $(\partial P / \partial v)_T = 0$. L'insieme di tutti questi punti determina una curva

intersezione con la curva di equilibrio del liquido (punto b) o del vapore (punto e), dove ordinariamente il sistema si separa in due fasi. Queste porzioni di isoterme (tratti bc e de in figura) rappresentano delle condizioni di *metastabilità* di liquido surriscaldato e di vapore sottoraffreddato e si arrestano nei punti c e d in cui $(\partial P / \partial v)_T = 0$. L'insieme di tutti questi punti determina una curva

(cCd in figura), detta *curva spinodale*, delimitante superiormente una regione di *instabilità assoluta*, in cui il sistema non può restare omogeneo. In altre parole, un sistema caratterizzato da valori di T e P all'interno della regione di instabilità (ad esempio, il punto k nella figura) si separa necessariamente in due fasi, caratterizzate dai valori del volume che si leggono sulle curve di equilibrio corrispondenti ai punti b ed e .

Si noti infine, come vedremo in dettaglio nel **Capitolo 6**, che le transizioni di fase sono accompagnate da cessione o assorbimento di calore. Poiché le transizioni di fase di un componente puro, se isoterme, avvengono a pressione costante (come conseguenza della regola delle fasi di Gibbs), il calore di transizione (riferito ad una mole di sostanza) è esprimibile come

$$q_P^{\alpha\beta} = \Delta h^{\alpha\beta} = h^\beta - h^\alpha, \quad (4.1.5)$$

dove h^α e h^β sono le entalpie molari delle due fasi in equilibrio. Si noti che $q_P^{\alpha\beta}$ è positivo se nella transizione da α a β si ha assorbimento di calore, mentre $q_P^{\alpha\beta}$ è negativo se nella transizione da α a β si ha cessione di calore. D'altra parte, dato che queste trasformazioni sono di equilibrio e isoterme, si ha anche:

$$q_T^{\alpha\beta} = T \Delta s^{\alpha\beta} = T(s^\beta - s^\alpha). \quad (4.1.6)$$

Talvolta, può essere conveniente fare uso di spazi TD diversi, a seconda del particolare problema trattato. Di conseguenza, anche i diagrammi di equilibrio possono essere disegnati in varie coordinate TD, secondo ragioni di convenienza. Si riportano, come esempio, nelle **figure 4.1.4 – 4.1.5**, alcuni diagrammi d'equilibrio di sistemi ad un componente caratterizzati da coppie di coordinate diverse da (T,P) e (v,P) , in cui sono evidenziati i domini di stabilità delle varie fasi e sono riportati i valori di alcune grandezze TD di interesse (vedi Capitolo 5).

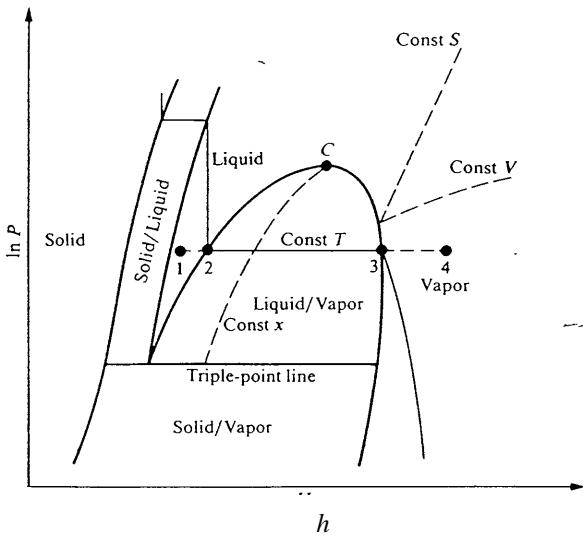


Figura 4.1.4 – Diagramma (h,P)

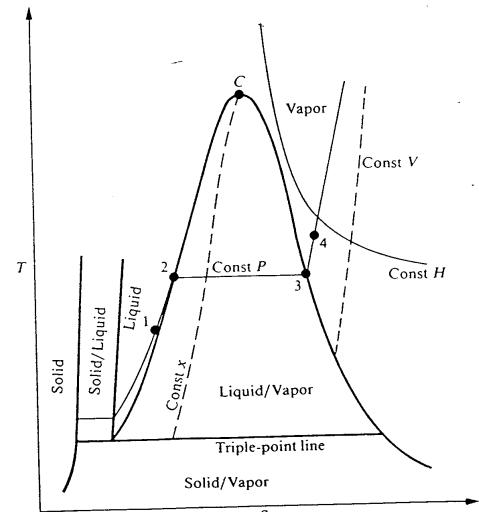


Figura 4.1.5 – Diagramma (s,T)

4.2 Correlazioni volumetriche per gas e liquidi.

Come si è detto, definiamo *correlazione volumetrica* di una fase (gassosa, liquida o solida) di un componente puro in un dominio (T, P) ogni correlazione che leggi temperatura, pressione e volume molare (raramente volume specifico) della fase considerata, cioè una relazione del tipo¹⁰:

$$f(T, P, v) = 0, \quad (4.2.1)$$

eventualmente esplicitabile come:

$$v = f_v(T, P), \text{ ovvero come } P = f_P(T, v). \quad (4.2.2)$$

assegnata in modo analitico, grafico o numerico.

Essa può essere ottenuta attraverso misure sperimentali dirette di pressione, volume e temperatura opportunamente correlate o da modelli microscopici della materia.

Dato che esiste una notevole varietà di tali correlazioni (raccolte in opportune pubblicazioni specializzate), per una scelta adeguata di una di esse relativamente al problema di nostro interesse conviene avere presenti le seguenti indicazioni:

- Natura chimica del componente considerato.
- Suo stato di aggregazione (solido-liquido-gassoso).
- Dominio di temperatura e pressione in cui si intende usare la correlazione.
- Massimo errore relativo ammesso (relativamente alla valutazione del volume).
- Forma preferita (grafica, numerica, analitica).
- Potenza di calcolo disponibile

In base a queste indicazioni, si sceglie la correlazione più adatta al problema in esame. Se il dominio di temperatura e pressione in cui si intende usare la correlazione è piuttosto ampio, si può dover ricorrere a più correlazioni, ciascuna soddisfacente in un opportuno sottodomino del dominio considerato e tra loro congruenti ai limiti dei sottodomini considerati. Si indicano nel seguito alcune correlazioni piuttosto semplici, prevalentemente riferite a fasi gassose.

In tali correlazioni si intenderanno indicativamente¹¹ per "basse pressioni" le pressioni fino a 10 atm , per "medie pressioni" le pressioni fino a 100 atm , per "alte pressioni" le pressioni superiori a 100 atm ; per "temperature ordinarie" si intenderanno temperature comprese tra 0°C e 300°C . Se si vuole essere più precisi, gli aggettivi suddetti devono tener conto dei valori delle grandezze critiche del fluido considerato e vanno quindi riferiti alle coordinate ridotte, facendo uso di valori numerici di riferimento opportuni per tali variabili.

4.2.1 Equazione di stato del gas ideale.

- Forma della correlazione: analitica
- Numero di parametri tipici del fluido: nessuno
- Espressione della correlazione:

$$v = \frac{RT}{P}, \text{ ovvero } P = \frac{RT}{v}. \quad (4.2.3)$$

¹⁰ Questa forma della correlazione volumetrica, riferita a una massa molare unitaria di sostanza tramite il volume molare v , è del tutto equivalente alla correlazione $f(T, P, V, N) = 0$, riferita a una massa molare N , tramite il volume V . Il passaggio da una forma all'altra si ottiene facendo uso della relazione $V = Nv$.

¹¹ Non esiste, ovviamente, alcuna catalogazione "netta" a riguardo.

- Significato dei simboli: T : temperatura assoluta; P : pressione; v : volume molare; R : costante universale dei gas (vedi oltre)
- Natura chimica del fluido: qualsiasi
- Suo stato di aggregazione: gassoso
- Regione di validità della correlazione: basse pressioni, temperature ordinarie e superiori
- Errore relativo massimo nel dominio considerato, relativamente al calcolo del volume: qualche per cento

Osservazioni:

La correlazione considerata è soddisfacente per tutti i gas reali nel dominio di temperatura e pressione indicato ed è tanto più precisa quanto più bassa è la pressione e quanto più elevata è la temperatura. Essa è ottenibile in modo rigoroso da un modello microscopico in cui le particelle del gas hanno un volume proprio trascurabile rispetto al volume occupato dal gas, hanno interazioni nulle a distanza, interazioni d'urto perfettamente elastiche e tempi d'urto trascurabili rispetto al tempo di cammino libero medio delle particelle.

La costante universale R , detta costante dei gas ideali, ha dimensioni fisiche (energia/(massa in unità molari \times temperatura)) ed ha, nei diversi sistemi di unità di misura, i valori indicati nella tabella riportata nel manuale dei dati.

4.2.2 Equazione di Van der Waals - Principio degli Stati Corrispondenti.

- Forma della correlazione: analitica
- Numero di parametri tipici del fluido: due
- Espressione della correlazione:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad \text{ovvero} \quad P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (4.2.4)$$

- Significato dei simboli: a : costante dimensionale tipica del fluido considerato (dimensioni fisiche $[Pv^2]$); fisicamente, tale costante rappresenta una forza di attrazione molecolare a lungo raggio (forza di Van der Waals), per cui la pressione efficace, $(P + a/v^2)$, risulta maggiore di quella termodinamica (P). b : costante dimensionale tipica del fluido considerato (dimensioni fisiche $[v]$); rappresenta il volume proprio delle molecole (*excluded volume*), per cui il volume a disposizione delle molecole, $(v - b)$, risulta minore di quello totale (v); evidenzia una forza intermolecolare di repulsione a corto raggio.
- Natura chimica del fluido: la maggior parte dei composti inorganici e molti composti organici.
- Stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilibrio $L-V$.
- Regione di validità della correlazione: pressione: fino a medie pressioni; temperature: da temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio $L-V$.
- Errore relativo massimo nel dominio considerato, relativamente al calcolo del volume: qualche per cento.

Osservazioni:

La correlazione considerata, sebbene "antica" (risale al 1873), viene ancora abbastanza usata, soprattutto nel caso di miscele¹². Ancora più usate sono le forme "evolute" di tale correlazione (Redlich-Kwong ecc.). I valori dei parametri dimensionali a e b tipici di vari fluidi sono riportati

¹² A questo riguardo si rimanda il lettore al capitolo riguardante le correlazioni volumetriche di sistemi a più componenti.

nella **Tabella B.2** e sono comunque ottenibili tramite i valori delle variabili critiche degli stessi fluidi. Nella **Tabella B.1** si riportano le temperature e pressioni critiche di alcune sostanze.

L'equazione di VdW è di terzo grado in v , e dunque, per ogni valore di P e T , ammette tre soluzioni in v , che possono essere una reale e due complesse coniugate, oppure tutte e tre reali. Il primo caso si verifica per temperature $T \geq T_c$ e pressioni qualsiasi; in questo caso, l'unico valore reale del volume molare del fluido rappresenta il volume molare del fluido nelle condizioni (T, P) considerate. Per temperature $T < T_c$ e corrispondenti pressioni di equilibrio $P = P^{sat}(T) < P_c$, la correlazione considerata genera invece tre valori reali del volume molare del fluido: il valore minimo esprime il volume molare del liquido, il massimo quello del vapore con esso in equilibrio e il valore intermedio non ha significato fisico. Per temperature inferiori a quella critica e pressioni superiori alla $P^{sat}(T)$, è fisicamente significativo il volume della fase liquida e, per temperature inferiori a quella critica e pressioni inferiori a $P^{sat}(T)$ è fisicamente significativo il volume della fase vapore. In **figura 4.2.1** è riportato l'andamento delle isoterme in questa correlazione.

Si noti che, per valutare $v(T, P)$ nelle prime due regioni, bisogna assegnare i valori di T e di P ; nella seconda regione per ottenere i valori v_L e v_V del liquido e del vapore in equilibrio ad una certa temperatura T , occorre assegnare T e la corrispondente pressione di equilibrio $P^{sat}(T)$, detta *tensione (o pressione) di vapore* del liquido in oggetto, rappresentata dall'ordinata alla linea di equilibrio $L-V$ del fluido nel piano (T, P) .

Le costanti a e b (ed il discorso è valido per tutte le correlazioni a due parametri) possono porsi in corrispondenza biunivoca con le costanti critiche T_c e P_c del fluido utilizzando il fatto che l'isoterma critica ammette flesso orizzontale nel punto critico. Applicando le (4.1.3) si ottiene con facili passaggi (si veda il problema E4.9):

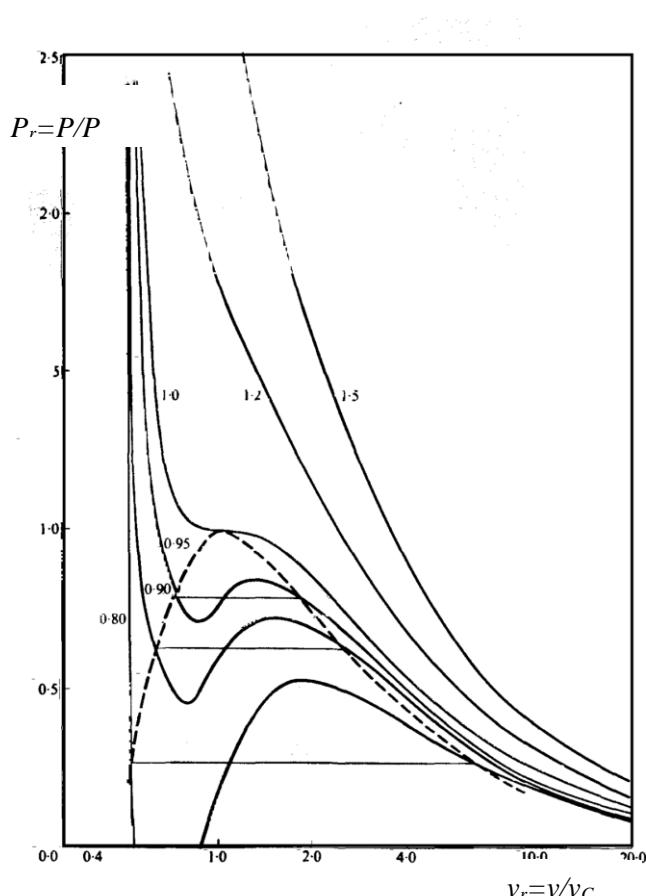


Figura 4.2.1 – Diagramma $v_r - P_r$ di un fluido di Van der Waals

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c}; \quad (4.2.5a)$$

$$b = \frac{1}{3} v_c = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}. \quad (4.2.5b)$$

Viceversa, i valori critici di pressione, temperatura e volume si possono determinare in funzione di a e b come:

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad (4.2.6a)$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{R b}; \quad (4.2.6b)$$

$$v_c = 3b; \quad (4.2.6c)$$

$$z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375. \quad (4.2.6d)$$

Si noti che i fluidi rappresentati dalla correlazione di VdW hanno compressibilità critica $z_c=0.375$, valore molto maggiore di quelli relativi ai fluidi reali, che oscillano tra 0.25 e 0.30, e sono mediamente di 0.27, come si può desumere dalla lettura dei valori di z_c di vari fluidi, contenuti nella **tabella B.1** delle costanti critiche.

Utilizzando le relazioni di cui sopra, l'equazione di Van der Waals può porsi in termini di coordinate ridotte:

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}, \quad (4.2.7)$$

cioè,

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{3v_r}{3v_r - 1} - \frac{9}{8} \frac{1}{T_r v_r}. \quad (4.2.8)$$

L'equazione (4.2.7) è appresentata nella **Figura 4.2.1**. L'equazione (4.2.8) è un esempio di correlazione generalizzata in termini di coordinate ridotte (T_r e v_r , in questo caso, ma potrebbero essere anche T_r e P_r , o P_r e v_r). D'altra parte, a causa della relazione biunivoca che si può stabilire, nelle correlazioni a due parametri, tra costanti critiche e i due parametri (a e b) tipici del fluido, si può concludere che *qualsiasi correlazione volumetrica a due parametri si può porre in forma ridotta*. Ciò sta alla base del **Principio degli Stati Corrispondenti**, per cui lo stato di un fluido è determinato completamente una volta fissate due coordinate ridotte.

4.2.3 Correlazione volumetrica di Redlich-Kwong (RK).

- Numero dei parametri tipici del fluido: due.
- Espressione della correlazione:

$$\left(P + \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \right)(v-b) = RT, \quad \text{ovvero} \quad P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}. \quad (4.2.9)$$

- Significato dei simboli: a : costante tipica del fluido (dimensioni fisiche: $[PT^{1/2}v^2]$); b : costante tipica del fluido (dimensioni fisiche: $[v]$).
- Natura chimica del fluido: la maggior parte dei composti inorganici e molti composti organici.
- Stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilibrio $L-V$.
- Regione di validità della correlazione: Pressione: fino a medie pressioni; Temperatura: da temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio $L-V$.
- Errore relativo massimo nel dominio considerato relativamente al calcolo del volume: fino a qualche per cento.

Osservazioni:

La correlazione considerata, risalente al 1949, è una delle varianti più soddisfacenti della correlazione di VdW. I valori delle costanti a e b tipici di vari fluidi sono riportati nella **Tabella 4.2.2**. I modi risolutivi sono identici a quelli della correlazione VdW e si riferiscono, come si è già detto, alle stesse regioni. Le relazioni tra i parametri tipici del fluido e le sue costanti critiche sono:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}; \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}; \quad z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{3} \cong 0.333; \quad (4.2.10a)$$

$$P_c = \left(2.676 \times 10^{-5} \frac{Ra^2}{b^5} \right)^{1/3}; \quad T_c = \left(0.203 \frac{Ra}{b} \right)^{2/3}; \quad v_c = 4.847 b. \quad (4.2.10b)$$

Tramite le prime due relazioni si può porre la correlazione di Redlich-Kwong in termini generalizzati, in accordo con la teoria degli stati corrispondenti.

Nel 1972 la RK fu perfezionata nella Soave-Redlich-Kwang (SRK); negli stessi anni (1976) fu proposta la correlazione di Peng-Robinson. Si tratta sempre di equazioni cubiche, basate sull'esistenza di una forza intermolecolare attrattiva a lungo raggio e di una forza repulsiva a corto raggio.

4.2.4 Correlazione volumetrica di Benedict-Webb-Rubin (BWR).

- Numero dei parametri tipici del fluido: otto.
- Espressione della correlazione:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0/T^2}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right). \quad (4.2.11)$$

- Significato dei simboli: A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α e γ sono costanti dimensionali tipiche del fluido.
- Natura chimica del fluido: idrocarburi.
- Suo stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea $L-G$.
- Regione di validità della correlazione: Pressione: fino ad alte pressioni. Temperature: da temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio $L-V$.
- Errore relativo massimo nel dominio considerato relativamente al calcolo del volume: inferiore al 2%.

Osservazioni:

E' un esempio di correlazione volumetrica complessa ed accurata, riferita ad una famiglia ristretta di fluidi (idrocarburi).

4.2.5 Correlazione volumetrica generalizzata grafica a due parametri.

- Forma della correlazione: grafica.
- Numero dei parametri tipici del fluido: due.
- Espressione della correlazione: vedi grafici nel manuale dei dati.
- Natura chimica del fluido: molti composti inorganici e alcuni composti organici, tutti non polari
- Suo stato di aggregazione: liquido in prossimità della linea $L-G$ e gassoso.
- Regione di validità della correlazione: Pressione: fino ad alte pressioni. Temperature: da temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio $L-V$.
- Errore relativo massimo nel dominio considerato relativamente al calcolo del volume: qualche per cento.

Osservazioni:

In base alla teoria degli stati corrispondenti illustrata nel **Paragrafo 4.2.2**, l'andamento del fattore di compressibilità,

$$z = \frac{Pv}{RT} = z(P_r, T_r), \quad (4.2.11)$$

in funzione di P_r e T_r , risulta indipendente dal tipo di fluido considerato. Come si vede in **Figura 4.2.2**, questa teoria appare in accordo con i dati sperimentali per molti fluidi inorganici e per alcuni

fluidi organici, tutti non polari. In particolare, si vede che alle alte pressioni si ha $z > 1$, cioè il volume occupato è maggiore di quello occupato da un gas ideale alla stessa pressione e temperatura, indicando che prevalgono le forze di repulsione intermolecolari; invece, a basse pressioni si vede che $z < 1$, cioè prevalgono le forze attrattive; in particolare si noti che, per $P_r < 1$, il fattore di compressibilità z dipende in modo lineare da P_r .

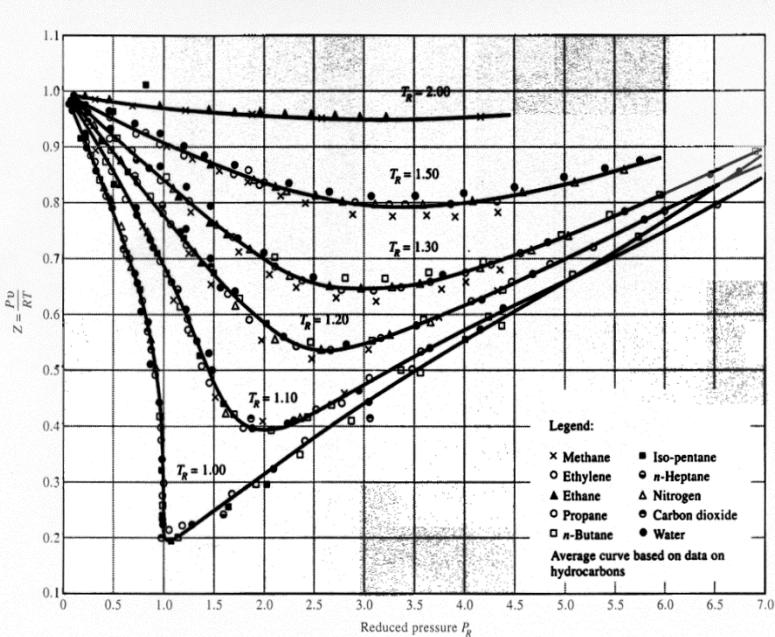


Figura 4.2.2 – Fattore di comprimibilità per diversi fluidi.

Questa correlazione risulta ottima per i fluidi, cosiddetti, semplici, cioè composti da molecole sferiche, come argon, kripton e xenon, che hanno compressibilità critica $z_c = 0.27$ e meno buona per fluidi che hanno compressibilità critica diversa da 0.27. Il grafico riportato in **Figura B.1a** si può quindi riferire bene a tali fluidi. In ascissa compaiono le pressioni ridotte P_r , in ordinata la compressibilità z e, come curve parametriche, le linee a T_r costante. Si noti che, ai fini di alcuni calcoli inerenti a questo modello, si fa uso del cosiddetto volume ridotto ideale $v_{r,id}$, definito come

$$v_{r,id} \equiv \frac{v}{v_{C,id}} \frac{vP_C}{RT_C}.$$

4.2.6 – Correlazione volumetrica generalizzata grafica a tre parametri.

- Forma della correlazione: grafica.
- Numero dei parametri tipici del fluido: tre.
- Espressione della correlazione: vedi grafici nel manuale dei dati.
- Natura chimica del fluido: molti composti inorganici e alcuni composti organici, anche moderatamente polari e comunque con compressibilità critica diversa da 0.27.
- Suo stato di aggregazione: liquido in prossimità della linea L-G e gassoso.
- Regione di validità della correlazione: Pressione: fino ad alte pressioni. Temperature: da temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio L-V.
- Errore relativo massimo nel dominio considerato relativamente al calcolo del volume: qualche per cento.

Osservazioni:

La correlazione considerata precedentemente fu convenientemente estesa a fluidi con compressibilità critica z_c diversa da 0.27 da K.S. Pitzer negli anni 1950. La teoria di Pitzer parte dalla equazione di Clausius-Clapeyron, illustrata nel **Paragrafo 6.9**, che stabilisce che la tensione di vapore varia con la temperatura come $\ln P_r^{sat} = \tilde{A} - \tilde{B} / T_r$, dove $\tilde{B} = \Delta h_{lv} / (RT_C)$. Al punto critico, si ha $P_r = T_r = 1$, e dunque $\tilde{A} = \tilde{B}$. Ciò significa che, se la teoria degli stati corrispondenti fosse esatta, la relazione tra pressione ridotta di saturazione e temperatura ridotta sarebbe la stessa per tutti i fluidi, esprimibile come: $\ln P_r^{sat} = \tilde{B}(1 - 1/T_r)$. Ora, Pitzer osservò che per fluidi semplici, per cui $z_c = 0.27$, le curve di equilibrio, espresse in coordinate ridotte, sono in effetti identiche tra loro e

passano per il punto ($P_r^{sat} = 0.1$; $T_r = 0.7$), e quindi: $\tilde{B} = 5.4$. Poiché gli altri fluidi presentano uno scostamento piccolo rispetto a tale valore, è ragionevole assumere uno scostamento lineare rispetto al comportamento dei fluidi semplici, in modo che $\tilde{B} = 5.4(1 + \omega)$, dove ω , detto *fattore acentrico* è dunque definito come¹³

$$\boxed{\omega = -1 - 2.30 \ln P_r^{sat} \quad \text{per} \quad T_r = 0.70}. \quad (4.2.14)$$

Nella (4.2.14) P_r^{sat} è la tensione di vapore ridotta del fluido in oggetto ($P_r^{sat} = P^{sat}/P_C$) e abbiamo considerato che il fattore 2.30 converte i logaritmi naturali in quelli a base 10. Il vantaggio di usare come terzo parametro ω invece di z_C sta nel fatto che ω dà, rispetto a z_C , una misura più soddisfacente della polarità delle molecole del fluido considerato.

I valori del fattore acentrico ω per vari fluidi sono riportati nella **Tabella B.1**. Per le cose dette, ai fluidi con $z_C = 0.27$ deve corrispondere un $\omega = 0$. In genere, comunque, il fattore acentrico è piccolo e dunque è ragionevole presumere una correzione lineare della z in funzione di ω nei termini:

$$\boxed{z(P_r, T_r, \omega) = z^{(0)}(P_r, T_r) + \omega z^{(1)}(P_r, T_r)}, \quad (4.2.15)$$

dove

$$\boxed{z^{(0)}(P_r, T_r) = z(P_r, T_r, \omega = 0)} \quad \text{e} \quad \boxed{z^{(1)}(P_r, T_r) = (\partial z / \partial \omega)_{\omega=0}}. \quad (4.2.16)$$

$z^{(0)}(T_r, P_r)$ è la correlazione generalizzata z a due parametri prima considerata e $z^{(1)}(T_r, P_r)$ è un'altra funzione generalizzata. Entrambe le funzioni sono rappresentate nelle **Figure B.1** e nelle **Tabelle B.06-09** nell'Appendice B.

4.2.7 Equazione del viriale.

- Numero di parametri tipici: due o più.
- Espressione della correlazione:

$$\boxed{z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots}. \quad (4.2.18)$$

- Significato dei simboli: $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, ... sono funzioni della sola temperatura, tipiche del fluido considerato, con dimensioni fisiche rispettive v , v^2 , v^3 , ..., dette rispettivamente secondo, terzo, quarto, coefficiente viriale¹⁴.
- Natura chimica del fluido: la maggior parte dei composti inorganici e molti composti organici.
- Suo stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilibrio $L-V$.
- Regione di validità della correlazione: pressione: fino a medie pressioni, se ci si limita al secondo coefficiente; temperatura: fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio $L-V$.
- Errore massimo relativo nel dominio considerato relativamente al calcolo del volume: qualche per cento (se la correlazione si arresta al secondo coefficiente) o meno (se si prende in considerazione ulteriori coefficienti).
- Difficoltà di calcolo: quelle legate al calcolo delle radici di una equazione di 2^o, 3^o, ..., grado.

¹³ Considerando che il fattore 2.3 converte i logaritmi naturali in quelli a base 10, si puo' anche scrivere: $\omega = -1 - \log_{10} P_r^{sat}$.

¹⁴ Il primo coefficiente viriale è 1.

Osservazioni:

Insieme all'equazione di Van der Waals, l'equazione del viriale è l'unica relazione volumetrica di uso generale riferita a gas reali che abbia una base teorica soddisfacente: assegnato infatti l'andamento dell'energia potenziale tra le particelle del fluido con la distanza, è possibile, con calcoli in generale piuttosto complessi, valutare in termini di coordinate ridotte le funzioni¹⁵ $B(T)$, $C(T)$ ecc. Per i nostri scopi, ci limitiamo a dare una espressione analitica generalizzata del secondo coefficiente viriale, $B(T)$, in termini di coordinate ridotte, tramite la relazione:

$$z \approx 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \approx 1 + \frac{B(T)P}{RT} + \dots = \tilde{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r} + \dots, \quad (4.2.19)$$

dove $B = v - v^{gi}$, con

$$\tilde{B}(T_r) = \frac{B(T)P_c}{RT_c} = B^{(0)}(T_r) + \omega B^{(1)}(T_r), \quad (4.2.20)$$

$$B^{(0)}(T_r) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad \text{e} \quad B^{(1)}(T_r) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}. \quad (4.2.21)$$

Conseguentemente, la correlazione volumetrica in oggetto, arrestata al secondo termine, viene ad essere in definitiva una correlazione a tre parametri (T_c , P_c , ω).

Si osservi, per evitare un uso improprio di tale correlazione, che essa, se arrestata al secondo termine $B(T)$, esprime z come funzione lineare di P_r (infatti, \tilde{B}/T_r indica la pendenza di z per $P_r \ll 1$), il che può essere accettabile fino a valori di P_r alti o bassi, a seconda del valore di T_r . Uno sguardo alle **Figure B.1** nell'Appendice B chiarirà immediatamente il senso di questa affermazione.

4.3 Correlazioni volumetriche per liquidi e solidi.

Per ciò che riguarda solidi e liquidi puri, c'è da dire che, rispetto al caso dei gas, il volume varia poco con la temperatura e ancor meno con la pressione e quindi, nella maggior parte delle applicazioni industriali, fino al limite di pressioni e temperature medie, non si commettono errori significativi né nella valutazione del volume, né nella valutazione delle grandezze TD ottenibili dalla correlazione volumetrica, ritenendo sostanzialmente costante con T e P il volume di tali fasi.

Se, comunque, si desidera esprimere il legame tra le variazioni di volume e quelle di temperatura e di pressione, si ricorre in generale a due grandezze sperimentalmente misurabili, funzioni deboli rispettivamente di T e P , che sono il *coefficiente di espansione isobara*, detto anche coefficiente di dilatazione termico volumetrico, indicato con β e definito come

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (4.3.1)$$

e il *coefficiente di compressibilità isotermico*, indicato con κ_T e definito come

¹⁵ Ad esempio, si dimostra che $B(T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [1 - \exp(-U(r))/RT] dr$, dove $U(r)$ è l'energia di interazione tra due molecole del gas a distanza r (Landau, Lifshitz e Pitaevskij, *Fisica Statistica*, Ed. Riuniti, 1978). In fatti, $B(T)$ esprime l'interazione tra coppie di molecole, $C(T)$ quella tra tre molecole, $D(T)$ quella tra quattro, e così via.

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (4.3.2)$$

Dalla relazione

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP, \quad (4.3.3)$$

si ottiene conseguentemente:

$$\frac{dv}{v} = \beta dT - \kappa_T dP. \quad (4.3.4)$$

Si noti che, mentre β è generalmente, ma non sempre, positivo,¹⁶ κ_T risulta invece sempre positivo, come si dimostra nel Paragrafo 5.4.2, come conseguenza del criterio di stabilità insito nella seconda legge della termodinamica.

In un gas ideale, $\beta = 1/T$ e $\kappa_T = 1/P$; dunque $d \ln v = d \ln T - d \ln P = d \ln(T/P)$. Integrando si ha: $\ln v = \ln(T/P) + C$, dove $C = \ln R$ è una costante, da cui (ri)otteniamo $Pv = RT$. All'estremo opposto, quando, ad es. per liquidi o solidi, i coefficienti β e κ_T possono ritenersi costanti nel dominio (T, P) considerato, si ottiene¹⁷

$$v(T, P) = v(T_0, P_0) \exp[\beta(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]. \quad (4.3.5)$$

Spesso, invece di β , si preferisce utilizzare il coefficiente di dilatazione termica lineare,

$$\lambda = \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{\Delta L}{L} \right) = \frac{1}{3} \beta, \quad (4.3.6)$$

dove L è la dimensione lineare.¹⁸ Per ferro e acciaio $\lambda = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; dunque, un tubo di acciaio in cui scorre un fluido a 120°C si dilata di circa 1 mm per ogni metro lineare rispetto alla sua lunghezza a temperatura ambiente. Si noti che il cemento ha circa lo stesso λ del ferro e dell'acciaio, cosa di fondamentale importanza per la tenuta del cemento armato alle sollecitazioni termiche. Inoltre, rispetto all'acciaio, λ è circa 5 volte maggiore nel legno, 4 volte minore nel silicio e 20 volte minore nel quarzo. Si capisce dunque che in strutture composte da materiali diversi la dilatazione termica differenziata può indurre elevate sollecitazioni interne, in grado di provocarne la fessurazione. Per evitare un tale disastro, si utilizzano alcuni "trucchetti"; ad esempio, nei ponti e nei binari delle ferrovie si prevedono dei giunti di espansione, in modo che tra un elemento e l'altro ci sia sempre uno "spazio vuoto".

Un altro metodo per la valutazione del volume molare dei liquidi in funzione di T e P è il metodo generalizzato di Lydersen, sintetizzato nel grafico in coordinate (P_r, ρ_r) (ρ_r è la densità ridotta del fluido in oggetto ($\rho_r = \rho/\rho_c$) con parametro T_r , riprodotto nel manuale dei dati). Il metodo è di buona generalità e, ai fini della determinazione del generico volume molare di un liquido in un punto (T, P) , si avvale della conoscenza di un valore sperimentale del volume molare del liquido in un altro punto (T_0, P_0) :

¹⁶ Una eccezione importante è l'acqua tra i 0 e i 4°C .

¹⁷ Questa non può definirsi una vera e propria correlazione volumetrica perché, per valutare $v(T, P)$, è necessario conoscere, oltre a β e κ , anche $v(T_0, P_0)$.

¹⁸ Infatti $V + \Delta V = (L + \Delta L)^3 \cong L^3 + 3L^2 \Delta L = V(1 + 3\Delta L/L)$, e dunque $\Delta V/V = 3\Delta L/L$.

$$v(T_1, P_1) = v(T_0, P_0) \frac{\rho_{r,0}}{\rho_{r,1}},$$

con $\rho_r = f(T_r, P_r)$ letto dal grafico. Eventualmente, $v(T_0, P_0)$ può essere il volume critico. L'errore di calcolo del volume relativamente alla regione considerata può ritenersi non superiore a qualche per cento.

4.4 Calori specifici di gas a bassa pressione.

È noto che, cedendo calore a un sistema, la temperatura del sistema stesso in generale aumenta.¹⁹ Il calore specifico è una grandezza TD che esprime una misura di quanto, per il sistema considerato, siano legate le quantità di calore ceduto al sistema e l'aumento di temperatura che ne consegue, cioè $c \approx (1/M)(Q/\Delta T)$. Più precisamente, se il calore viene ceduto a volume costante, si definisce il calore specifico a V costante, c_V , nei termini:

$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{M} \frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{1}{M} \frac{dQ_V}{dT} = \frac{1}{M} \frac{dU_V}{dT} = \left(\frac{du}{dT} \right)_V, \quad (4.4.1)$$

dato che, come è noto, $dU = dQ + dW = dQ - PdV = dQ$ se $V = \text{cost.}$ (e quindi $dV = 0$).

Se il calore viene ceduto a pressione costante, si definisce il calore specifico a P costante, c_P , nei termini:

$$c_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{M} \frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{1}{M} \frac{dQ_P}{dT} = \frac{1}{M} \frac{dH_P}{dT} = \left(\frac{dh}{dT} \right)_P, \quad (4.4.1)$$

dato che $dU = dQ + dW = dQ - PdV$ e dunque $dQ_P = dU + PdV = d(U + PV)_P = dH_P$ se $P = \text{cost.}$

Quando non si specifichi meglio, ci si riferisce al calore specifico a P costante e, in genere, dato che $h = h(T, P)$, si ha: $c_P = c_P(T, P)$.

Si noti che a) c_P risulta sempre maggiore di c_V , come dimostrato nella (5.6.7); b) c_V (e quindi anche c_P) è sempre positivo, come si dimostra nel Paragrafo 5.4.1, come conseguenza del criterio di stabilità insito nella seconda legge della termodinamica.

Indicativamente, i calori specifici dei gas²⁰ possono ritenersi poco variabili con la pressione (e possono quindi accettabilmente ritenersi funzione della sola temperatura) fino a pressioni moderate (intorno alle 10 atmosfere, se le temperature sono ordinarie o superiori).

In generale, come vedremo nel Par. 5.7, occorre conoscere le proprietà calorimetriche di una sostanza soltanto in condizioni di bassa pressione, cioè nel limite di gas ideale. Alle espressioni del calore specifico, analitiche, numeriche o grafiche che siano, si attribuisce allora la forma:

$$c_P = c_P^{gi}(T). \quad (4.4.3)$$

Qui e nel seguito si indica con l'apice “*gi*” (*gas ideale*) una variabile riferita al gas ideale. Si riportano nel seguito alcune delle espressioni di questa grandezza più comunemente usate.

¹⁹ Come vedremo, tale aumento è una conseguenza della seconda legge della TD.

²⁰ Nel seguito, nella denominazione del calore specifico, il termine **a pressione costante** verrà sottinteso.

4.4.1 Espressioni analitiche empiriche.

Le espressioni analitiche empiriche più usate si ottengono da dati sperimentali o da modelli microscopici dei gas negli intervalli di temperatura considerati. Le correlazioni più usate sono le seguenti:

$$\begin{aligned} c_P^{gi}(T) &= a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + d_1 / T^2, \\ c_P^{gi}(T) &= a_2 + b_2 T + c_2 / T^2, \\ c_P^{gi}(T) &= a_3 + b_3 T + c_3 T^2 + d_3 T^3. \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

Si riportano nella **Tabella B.3** nell'Appendice B i coefficienti relativi a una correlazione quadratica, per diversi gas.

E' importante notare che per queste correlazioni, come per tutte le espressioni analitiche empiriche di grandezze TD, va specificato l'intervallo (T_{min}, T_{max}) di validità e l'errore relativo massimo in tale intervallo. Infatti, ritenere valide tali funzioni di approssimazione esternamente al loro intervallo di validità può portare a notevoli errori nella valutazione dei calori specifici stessi, con le più o meno gravi conseguenze del caso.

In genere, se il sistema in oggetto presenta una variazione di temperatura tra T_1 e T_2 , si ottiene, da $dh^{gi} = c_P dT$,

$$h^{gi}(T_2) = h^{gi}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_P^{gi}(T) dT = h^{gi}(T_1) + \overline{c_P^{gi}}(T_2 - T_1), \quad (4.4.5)$$

dove

$$\overline{c_P^{gi}}(T_1, T_2) \cong c_P^{gi}(T_m) \cong \frac{1}{2} [c_P^{gi}(T_1) + c_P^{gi}(T_2)]; \quad T_m = \frac{1}{2}(T_1 + T_2), \quad (4.4.6)$$

è il calore specifico medio “entalpico”, approssimabile con il c_P valutato alla temperatura media T_m o con la media dei c_P valutati alle temperature estreme. Questa procedura è lecita se si ritiene, in prima approssimazione, che il calore specifico vari linearmente con la temperatura. Ad ogni modo, dalla **Tabella 4.4.1** si vede che fino a temperature non troppo alte, i calori specifici si possono ritenere pressoché costanti.

Per quanto riguarda l'entropia, dalla (4.6.4), $ds^{gi} = c_P dT/T - R dP/P$, otteniamo:

$$s^{gi}(T_2, P_2) = s^{gi}(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_P^{gi}(T) \frac{dT}{T} - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = s^{gi}(T_1, P_1) + \overline{\overline{c_P^{gi}}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (4.4.7)$$

dove

$$\overline{\overline{c_P^{gi}}}(T_1, T_2) \cong c_P^{gi}(T_{lm}); \quad T_{lm} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)}, \quad (4.4.8)$$

è il calore specifico medio “entropico”, approssimabile con il c_P valutato alla temperatura media logaritmica T_{lm} . Anche questa procedura è lecita se si ritiene, in prima approssimazione, che il calore specifico vari linearmente con la temperatura.

4.4.2 - Dati ottenuti mediante la TD statistica.

Applicando la meccanica statistica, per un gas a bassa pressione (stato di *gas ideale*), si può ottenere in modo piuttosto semplice l'espressione dell'energia interna $u^{gi}(T)$ che, com'è noto, è funzione della sola temperatura. Si ottiene quindi il $c_P^{gi}(T)$ come:

$$c_P^{gi}(T) = c_V^{gi}(T) + R = \frac{du^{gi}}{dT} + R, \quad (4.4.9)$$

essendo

$$c_V^{gi}(T) = \frac{du^{gi}}{dT}. \quad (4.4.10)$$

Per quanto riguarda l'energia interna dei gas nelle condizioni dette, si può affermare ch'essa si compone dei seguenti termini:

- *energia cinetica di traslazione delle molecole*: $(3/2) RT$ per mole a qualsiasi temperatura di esistenza dello stato gassoso²¹ ($(1/2) RT$ per ogni grado di libertà traslazionale, in base al teorema di equipartizione).
- *energia cinetica di rotazione della molecola intorno ad ogni asse principale i con momento di inerzia significativo*: $f_{rot,i}(T)$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Tali funzioni crescono non linearmente con T , sono distinte, nel senso che ciascuna è tipica del modo di rotazione considerato (attraverso la temperatura di eccitazione rotazionale tipica di quel modo, $T_{rot,i}$), e ammettono tutte un valore asintotico $(1/2) RT$ per mole.
- *energia di vibrazione della molecola per ogni modo indipendente di vibrazione*: $f_{vibr,i}(i = 1, 2, \dots, n)$. Tali funzioni crescono non linearmente con T , sono distinte, nel senso che ciascuna è tipica del modo di vibrazione considerato (attraverso la temperatura di eccitazione vibrazionale tipica di quel modo, $T_{vibr,i}$), e ammettono tutte un valore asintotico RT per mole. I contributi di tali funzioni diventano in genere significativi ad alte temperature.
- *energia di eccitazione elettronica*²²: $f_{el}(T)$. I contributi di questa funzione diventano significativi solo alle altissime temperature.

Si ha quindi:

$$u^{gi}(T) = \frac{3}{2} RT + \sum_i f_{rot,i}(T) + \sum_i f_{vibr,i}(T) + f_{el}(T), \quad (4.4.11)$$

Dove le sommatorie sono estese a tutti i modi rotazionali significativi e a tutti i modi vibrazionali indipendenti. Ne viene quindi, per derivazione rispetto a T :

$$c_V^{gi}(T) = \frac{3}{2} R + c_{V,rot}^{gi}(T) + c_{V,vibr}^{gi}(T) + c_{V,elettr}^{gi}(T). \quad (4.4.12)$$

Il $c_P^{gi}(T)$ si ottiene infine, come è stato già detto, come:

$$c_P^{gi}(T) = c_V^{gi}(T) + R. \quad (4.4.13)$$

Le tabelle riportate nel manuale dei dati mostrano l'andamento dei $c_{V,rot}^{gi}$ e dei $c_{V,vibr}^{gi}$ per vari gas biatomici rispettivamente in funzione dei parametri adimensionali $(T/\theta_{rot,j})$ e $(2T/\theta_{vibr,k})$, dove

²¹ Si tenga presente che, al decrescere della temperatura, tutti i gas prima perdono l'idealità e quindi liquefano.

²² Ci si riferisce all'energia degli elettroni periferici, escludendo fenomeni di ionizzazione con formazione di plasmi.

$\theta_{rot,j}$ e $\theta_{vibr,k}$ sono rispettivamente la temperatura di eccitazione rotazionale e la temperatura di eccitazione vibrazionale del generico modo di rotazione j e del generico modo di vibrazione k .

Si noti che i *gas biatomici* hanno due modi di rotazione significativi tra loro equivalenti (e quindi $c_V^{* \text{ rot}} = c_V^{* \text{ rot},1} + c_V^{* \text{ rot},2} = 2 c_V^{* \text{ rot},1}$) ed un solo modo di vibrazione indipendente (e quindi $c_V^{* \text{ vibr}} = c_V^{* \text{ vibr},1}$).

Infine si noti che l'energia di molecole complesse, quali in particolare le molecole organiche, è uguale, con discreta approssimazione, alla somma dei contributi dei gruppi costituenti la molecola stessa, essendo il contributo dei singoli gruppi abbastanza invariante in relazione al contesto molecolare in cui essi si trovano.

4.5 Calori specifici di liquidi e solidi.

La variazione dei calori specifici dei liquidi con la temperatura, nel campo di temperature ordinarie, è più debole di quella dei gas e la variazione con la pressione è talmente debole da potersi trascurare nella maggior parte dei casi.

Se si vuole comunque considerare la variazione con la temperatura, si può generalmente ritenere valido, in un opportuno intervallo di temperatura (T_1, T_2), un andamento lineare del tipo:

$$c_P = c_{P,0} + \alpha (T - T_0), \quad (4.5.1)$$

andamento che, come si è detto, è abbastanza indipendentemente dalla pressione.

Si noti inoltre che, dato che nella maggior parte dei casi, per i liquidi (ed anche per i solidi), il termine β^2/κ_T è molto piccolo, considerando la (5.6.7) si può ritenere che, per i liquidi (e per i solidi) si abbia:

$$c_P - c_V = \frac{\beta^2 T V}{\kappa_T} \cong 0, \quad (4.5.2)$$

e quindi che

$$\boxed{c_P \cong c_V}. \quad (4.5.3)$$

Questo comporta, come si è detto altre volte, che per i liquidi (e anche per i solidi) si abbia in generale,

$$\Delta h \cong \Delta u. \quad (4.5.4)$$

Si riportano, nel manuale dei dati, i dati riguardanti i calori specifici di alcuni liquidi.

Analogamente a ciò che si è detto per i liquidi, si può affermare che la variazione dei calori specifici dei solidi con la temperatura, nel campo di temperature ordinarie, è più debole di quella dei gas e la variazione con la pressione è talmente debole da potersi trascurare nella maggior parte dei casi.

Si riporta, nel manuale dei dati, una tabella con i valori del calore specifico di alcuni solidi ad una particolare temperatura.

4.5.1 Calori specifici di solidi cristallini ottenuti mediante la TD statistica.

La teoria del calore specifico dei solidi cristallini fu costruita, nei primi anni del 1900, prima da Einstein e poi da Debye. Il generico elemento chimico nello stato cristallino esente da difetti viene visto come un insieme di oscillatori lineari (detti “oscillatori armonici”) con energie di oscillazione

ε quantizzate secondo l'equazione $\varepsilon = \varepsilon_0 + nh\nu$, dove ν è la frequenza di oscillazione, h è la costante di Planck ed n è un intero positivo. Assumendo che le energie siano distribuite secondo una distribuzione di Boltzmann, ne viene una energia interna funzione crescente della temperatura, con valore asintotico molare

$$u(T) = 3RT. \quad (4.5.5)$$

Ne consegue, per derivazione rispetto a T e riferendosi a temperature ordinarie (che nel contesto considerato possono in generale già considerarsi asintotiche), la legge empirica di Dulong e Petit, riferita al calore specifico molare:

$$c_V \approx 3R. \quad (4.5.6)$$

Tale funzione è generalizzabile a tutti gli elementi allo stato solido cristallino, se si riferisce l'ascissa ad una temperatura tipica dell'elemento considerato, detta *temperatura di Debye* e indicata con θ_D . Per T che tende allo zero assoluto (cioè $T/\theta_D \rightarrow 0$) tale funzione ha un andamento cubico, come si può vedere dal grafico riprodotto nel manuale dei dati²³. La teoria esposta può convenientemente estendersi ai composti chimici nello stato solido cristallino mediante una adeguata definizione di θ_D per i composti stessi.

4.6 Il gas ideale.

Come abbiamo visto, un gas ideale è caratterizzato dal fatto che le molecole che lo compongono non interagiscono tra loro e dunque la loro energia interna è facilmente calcolabile in base alla legge di equipartizione, in modo che:²⁴

- l'equazione di stato è

$$Pv = RT; \quad (4.6.1)$$

- l'energia interna dipende solo dalla temperatura, cioè

$$u = u(T). \quad (4.6.2)$$

Da qui, considerando che $du|_v = Tds|_v = \delta q|_v$, si ha:

$$du = c_V dT; \quad c_V = \frac{du}{dT} = c_V(T). \quad (4.6.2a)$$

Se invece partiamo dalla seguente relazione: $du = Tds - d(Pv) + vdP$, otteniamo: $dh = Tds + vdP$, dove $h = u + Pv$ è l'entalpia specifica. Dunque, poiché $Pv = RT$ otteniamo: $h = u + RT$ e dunque anche l'entropia è funzione della sola temperatura, cioè $h = h(T)$ e

$$dh = c_P dT; \quad c_P = \frac{dh}{dT} = c_P(T), \quad (4.6.3)$$

²³ Questo risultato sperimentale fu spiegato teoricamente da Debye, il quale corresse l'analisi (fatta vent'anni prima) di Einstein, nella quale si supponeva che tutti gli atomi del solido cristallino oscillassero con la stessa frequenza, ottenendo così che il calore specifico decade esponenzialmente a zero quando la temperatura tende a 0 K.

²⁴ Nel seguito di questo capitolo omettiamo di indicare con un apice “gi” tutte le grandezze termodinamiche riferite al gas ideale, come invece si fa nel resto del libro di testo.

dove $c_P = c_V + R$ è il calore specifico a pressione costante del gas ideale. Se i calori specifici sono funzioni della temperatura, le variazioni di energia interna e entropia vanno calcolati usando il calore specifico alla temperatura media aritmetica e alla temperatura media logaritmica, rispettivamente (vedi paragrafo 4.4).

Nel seguito consideriamo alcuni processi significativi, calcolando per ognuno di essi la variazione di energia interna e di entropia, oltre che il calore e il lavoro scambiati. In particolare, per il calcolo della variazione di entropia si utilizza la seguente relazione:

$$du = c_V dT = Tds - Pdv; \Rightarrow ds = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta s = \bar{c}_V \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{v_f}{v_i}, \quad (4.6.4a)$$

dove abbiamo sostituito l'equazione di stato del gas ideale. Nello stesso modo otteniamo:

$$dh = c_P dT = Tds + vdp; \Rightarrow ds = c_P \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{P} \Rightarrow \Delta s = \bar{c}_P \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{P_f}{P_i}, \quad (4.6.4b)$$

Le variazioni di entropia vanno calcolate considerando come calore specifico medio il calore specifico valutato alla temperatura logaritmica media (vedi paragrafo 4.4).

4.6.1 Trasformazione isoterma.

Una trasformazione isoterma, cioè a temperatura T costante, si può rappresentare come una trasformazione di equilibrio, facendo espandere molto lentamente il gas contenuto in un cilindro circondato da una riserva termica. L'energia interna resta costante,

$$du = \delta q + \delta w = 0 \Rightarrow q = -w. \quad (4.6.5)$$

Per un processo reversibile si trova dunque,

$$q = -w = \int_i^f Pdv = RT \int_i^f \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_f}{v_i} = RT \ln \frac{P_i}{P_f}, \quad (4.6.6)$$

dove abbiamo tenuto conto del fatto che durante una trasformazione isoterma, volume e pressione del gas ideale sono inversamente proporzionali. Ora, il calore Q entrante nel sistema è uguale a quello uscente dalla riserva termica e dunque la variazione di entropia della riserva è

$$\Delta s_{RT} = -\frac{q}{T} = -R \ln \frac{v_f}{v_i} = -\Delta s, \quad (4.6.7)$$

Dove abbiamo applicato la (4.6.4a). Perciò vediamo che la variazione di entropia totale è nulla, come previsto per tutti i processi reversibili.

Un caso molto particolare di trasformazione isoterma è l'espansione libera di un gas, inizialmente confinato in un volume v_i e che poi diffonde fino ad occupare un volume v_f . Naturalmente $w = q = 0$, da cui $\Delta u = 0$ e dunque T è costante. Ovviamenete la trasformazione non è

di equilibrio. Infatti, mentre Δs rimane inalterato rispetto all'Eq. (4.6.7), $\Delta s_{RT} = 0$ e dunque l'entropia totale cresce.

4.6.2 Trasformazione adiabatica.

Una trasformazione adiabatica si può rappresentare come una trasformazione di equilibrio, facendo espandere molto lentamente il gas contenuto in un cilindro isolato termicamente. In questo caso, da $\delta q = 0$ otteniamo:

$$du = \delta w \Rightarrow c_v dT = -P dv = -RT dv/v \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \frac{dv}{v}.$$

Lo stesso risultato si può ottenere dalla (4.6.4a) imponendo $ds = 0$. Ora, considerando che per un gas ideale $R = c_P - c_V$, definiamo il rapporto tra i calori specifici

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} \Rightarrow \gamma = \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}, \quad (4.6.8)$$

Da cui otteniamo,

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = -(\gamma - 1) \ln \frac{v_f}{v_i} = \ln \left(\frac{v_i}{v_f} \right)^{\gamma-1}.$$

Alla fine, vediamo che lungo un trasformazione adiabatica reversibile valgono le seguenti relazioni tra le variabili:

$$T v^{\gamma-1} = \text{cost}; \quad \frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{cost}; \quad P v^\gamma = \text{cost}. \quad (4.6.9)$$

Infine, il lavoro scambiato e la variazione di energia interna si ottengono facilmente nei termini:

$$w = -\Delta u = -c_V \Delta T = -\frac{R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{RT_i - RT_f}{\gamma-1} = \frac{P_i v_i - P_f v_f}{\gamma-1} = \frac{RT_i}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right], \quad (4.6.10)$$

Dove abbiamo sostituito la seconda delle (4.6.9).

4.6.3 Trasformazione isocora.

In una trasformazione isocora (cioè isovolumetrica, a V costante) reversibile, il lavoro compiuto è nullo, $w = 0$, e dunque,

$$du = c_V dT = \delta q \Rightarrow \Delta u = q = c_V \Delta T, \quad (4.6.11)$$

con una variazione di entropia (4.6.4a),

$$\Delta s = c_V \ln \frac{T_f}{T_i}, \quad (4.6.12)$$

La trasformazione isocora reversibile si realizza scaldando (o raffreddando) il gas a volume costante, cioè ponendolo a contatto con una serie infinita di riserve termiche a temperature differenti; in questo caso, la variazione di entropia di tali riserve sarà uguale e contraria alla variazione di entropia del gas, in modo che la variazione di entropia totale sia nulla. In una trasformazione reale, tuttavia, tutto ciò non è realizzabile e il riscaldamento/raffreddamento viene effettuato mettendo il gas a contatto con una riserva termica a temperatura T_f , con relativa variazione di entropia $\Delta s_{RT} = -q/T_f = -c_v \Delta T / T_f$. Dunque la variazione di entropia totale è la seguente:

$$\Delta s_{tot} = \Delta s + \Delta s_{RT} = c_v \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_i} \right) - \frac{\Delta T}{T_f} \right]. \quad (4.6.12)$$

che è sempre positiva, sia quando il gas viene raffreddato ($\Delta T < 0$) che quando è scaldato ($\Delta T > 0$).

4.6.4 Trasformazione isobara.

In una trasformazione isobara (a P costante) reversibile, si ottiene,

$$dh = c_p dT \Rightarrow \Delta h = q = c_p \Delta T. \quad (4.6.13)$$

Inoltre, poiché $\Delta u = c_v \Delta T$, otteniamo:

$$\boxed{w = \Delta u - q = -R \Delta T; \quad \boxed{\Delta s = c_p \ln \frac{T_f}{T_i}}}, \quad (4.6.14)$$

dove abbiamo sostituito la (4.6.4b). La trasformazione isobara reversibile si realizza scaldando (o raffreddando) il gas a pressione costante, cioè ponendolo a contatto con una serie infinita di riserve termiche a temperature differenti; in questo caso, la variazione di entropia di tali riserve sarà uguale e contraria alla variazione di entropia del gas, in modo che la variazione di entropia totale sia nulla. In una trasformazione reale, tuttavia, tutto ciò non è realizzabile e il riscaldamento/raffreddamento viene effettuato mettendo il gas a contatto con una riserva termica a temperatura T_f , con relativa variazione di entropia $\Delta s_{RT} = -q/T_f = -c_p \Delta T / T_f$. Dunque la variazione di entropia totale risulta:

$$\Delta s_{tot} = \Delta s + \Delta s_{RT} = c_p \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_i} \right) - \frac{\Delta T}{T_f} \right]. \quad (4.6.12)$$

che è sempre positiva, sia nel caso di riscaldamento ($\Delta T > 0$) che di raffreddamento ($\Delta T < 0$).

4.7 Esempi: efficienza dei motori a combustione interna.

Nelle macchine a vapore, come ad esempio quelle utilizzate per produrre energia elettrica, il vapore è il fluido di lavoro, che da un lato assorbe il calore prodotto da combustibili fossili o nucleari, e dall'altro poi rilascia parte di questa energia ad una turbina. Questi cicli hanno il vantaggio di essere semplici (e infatti furono i primi ad essere realizzati), ma hanno lo svantaggio che il calore viene prodotto all'esterno della macchina e viene trasmesso al vapore attraverso le pareti metalliche di tubi (le serpentine dei combustori), ponendo serie limitazioni alle temperature massime raggiungibili. Invece, nei motori a combustione interna, il fluido di lavoro è la miscela di combustione (in genere una miscela di aria e vapori di benzina o gasolio), che brucia all'interno del

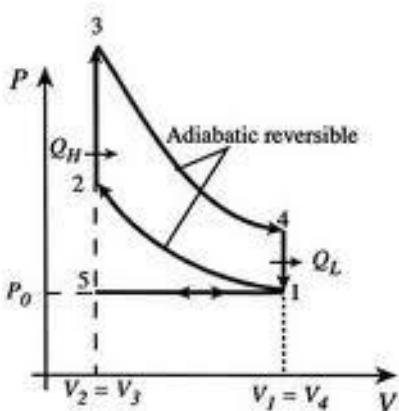
motore stesso e dunque può raggiungere alte temperature, senza dover scambiare calore con superfici metalliche.

Il funzionamento dei motori a combustione interna è complesso. Qui di seguito, supponiamo di poterlo schematizzare come un ciclo di trasformazioni compiute da un fluido ideale, trascurando tutte le cinetiche di combustione e gli attriti.

4.7.1 Il ciclo Otto.

Il ciclo Otto è un ciclo impiegato nei motori a combustione interna, e in particolare nei motori a benzina. Si può rappresentare idealmente con le seguenti trasformazioni reversibili.

1. una aspirazione a pressione ambiente (5-1);
2. una compressione adiabatica (1-2);
3. una combustione (che si innesca con la scintilla della candela) iso-volumetrica (2-3);
4. una espansione adiabatica (3-4);
5. uno scarico libero iniziale a volume costante (4-1);
6. uno scarico forzato a pressione costante che riporta il ciclo alla posizione di partenza (1-5).



Facendo riferimento alla figura, supponendo di lavorare con un gas ideale con calore specifico costante, si trova facilmente il lavoro compiuto dal motore e il suo rendimento:

$$W = Q_H - Q_C = c_V (T_3 - T_2) + c_V (T_4 - T_1); \quad \eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Ma dalle due trasformazioni adiabatiche reversibili, si ha, applicando la (4.6.9):

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}; \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

dove $\gamma = c_p / c_v$. Dunque: $T_4 / T_3 = T_1 / T_2$, da cui:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}; \quad r = \frac{V_1}{V_2}$$

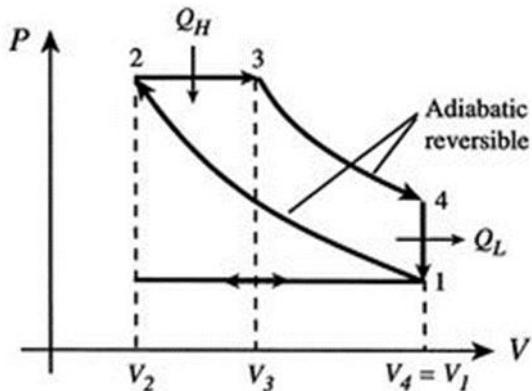
(4.7.1)

dove r è il rapporto volumetrico di combustione. In un motore a benzina reale, r non può essere superiore a circa 10, poiché, per r più grandi, l'aumento di temperatura dovuto alla compressione della miscela di vapori di benzina e aria è tale da provocare la combustione prima dello scoccare della scintilla (preaccensione). Nel caso specifico, se si assume $r = 8$ e $\gamma = 5/3$ (gas ideale monoatomico), dalla (4.7.1) si ottiene: $\eta \approx 0.75$. Tuttavia, tutti gli effetti di disturbo presenti in un motore a benzina reale, come le accelerazioni, gli attriti e i moti turbolenti, abbassano il rendimento molto al di sotto di quello di un ciclo Otto a gas ideale, portandolo a circa 0.3 (30%).

4.7.2 Il ciclo Diesel.

Il ciclo Diesel è un ciclo impiegato nei motori a combustione interna a gasolio. Rispetto al ciclo Otto, la trasformazione 2-3 è una isobara, invece che una isovolumetrica. Alla fine della compressione, la pressione è più alta che nel ciclo Otto e dunque la combustione inizia spontaneamente. Procedendo come nel paragrafo precedente, si ottiene:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left(\frac{\alpha^\gamma - 1}{\gamma(\alpha - 1)} \right); \quad r = \frac{V_1}{V_2}; \quad \alpha = \frac{V_3}{V_2}$$



Otto, producendo efficienze più alte.

Qui r è il rapporto volumetrico di compressione, mentre α è il rapporto volumetrico di combustione. A volte, invece di α , si preferisce utilizzare il rapporto volumetrico di espansione, $r_e = V_4/V_3 = r/\alpha$. Come si vede, a parità di rapporto di compressione, il motore Diesel ha un'efficienza minore di quello Otto. Tuttavia, in pratica, il rapporto di compressione nei motori Diesel può essere considerevolmente più alto che nei motori

Letture aggiuntive

- S.I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.). Capitolo 4.
- J.M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (IV ed.). Capitolo 3.
- K.S. Pitzer, *Thermodynamics* (III ed.), McGraw Hill, New York (1995). Capitolo 9. Questo è un testo classico (la prima edizione, risalente al 1923, fu scritta da Lewis e Randall).

4.7 Esercizi

E4.01 Si calcolino i valori delle costanti a e b dell'equazione volumetrica di van der Waals a partire dai dati della Tabella 4.2.1 relativa alle temperature e pressioni critiche di azoto e ossigeno e si verifichi che i valori ottenuti sono congruenti con quelli della **Tabella 4.2.2**. Dalla **Figura 4.2.2** si verifichi anche che in condizioni standard l'azoto e l'ossigeno si comportano come gas ideali.

E4.02 Si dimostri che l'equazione volumetrica di Van der Waals si può scrivere in funzione delle sole coordinate ridotte e determinarne la forma.

E4.03 Si esprima l'equazione volumetrica di Van der Waals come un'espansione del viriale.

E4.04 Si dimostri che in un ciclo di Carnot per un gas ideale il rapporto tra le potenze $|Q_C|$ e $|Q_H|$ scambiate con le i serbatoi termici freddi e caldi è uguale al rapporto tra le rispettive temperature, T_C e T_H . Questo dimostra che, come si afferma nel **paragrafo 2.3**, la definizione di temperatura termodinamica (2.3.7) è del tutto equivalente a quella di gas ideale.

E4.05 Si consideri un serbatoio diviso in due parti da una parete rigida. Le due parti contengano due gas ideali, alla stessa temperatura T e alla stessa pressione P , con un numero di moli N_1 e N_2 e volumi V_1 e V_2 . Rimuovendo la partizione, i due gas si mischiano fino a raggiungere l'equilibrio. Si calcoli la variazione di entropia.

E4.06 Un cilindro chiuso e inizialmente isolato è diviso in due parti da una parete rigida e adiabatica, così che la parte sinistra del cilindro ha un volume $V_l = V_o$, temperatura T_0 e contiene

$N_1=2$ moli di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_V=3R/2$, mentre la parte destra ha un volume $V_2=2V_0$, temperatura $2T_0$ e $N_2=1$ moli dello stesso gas ideale. A questo punto, il sistema viene lasciato a contatto con una riserva termica a temperatura $T_f = 14T_0/9$. Finché si raggiunge l'equilibrio

- Calcolate le pressioni iniziali, P_{1in} e P_{2in} e finali P_{1f} e P_{2f} prima e dopo il riscaldamento, in funzione di $P_0 = RT_0/V_0$.
- Calcolate la quantità di calore Q fornita al sistema
- Determinare le variazioni di entalpia e quelle di entropia, sia del gas che della riserva termica.
A questo punto, a causa della differenza di pressione tra le due partizioni, la parete di separazione si rompe.
- Calcolate la pressione finale del gas P_{ff} .
- Calcolate la variazione di entalpia del gas.
- Calcolate la variazione di entropia del gas.

E4.07 1 mole di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_V=R$ e condizioni iniziali di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume $2v_0$ (stato 1), è sottoposto al seguente ciclo refrigerante.

- compressione adiabatica, finché il gas raggiunge la pressione $P_2=4P_0$.
 - raffreddamento isobaro, finché la temperatura ritorna al valore iniziale T_0 .
 - espansione isoterna, fino a ritornare allo stato iniziale 1.
- Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .
 - Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, Q_{tot} , e di lavoro, W_{tot} , che il gas deve scambiare con l'ambiente circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.
 - Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione e la sua variazione alla fine del ciclo.
 - Supponendo che il raffreddamento isobaro non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.
 - Si ripeta il problema considerando il ciclo 1-3-2.

E4.08 1 mole di un gas ideale con calore specifico a pressione costante $c_P=2R$ e condizioni iniziali di temperatura $2T_0$, pressione P_0 e volume v_0 (stato 1), è sottoposto al seguente ciclo termico.

- raffreddamento isovolumico, finché il gas raggiunge la temperatura $T_2=T_0$.
 - compressione adiabatica, fino alla pressione $P_3=2P_0$.
 - Ritorno allo stato iniziale 1 nella maniera più semplice.
- Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .
 - Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, Q_{tot} , e di lavoro, W_{tot} , che il gas deve scambiare col mondo circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.
 - Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione, e la sua variazione alla fine del ciclo.
 - Supponendo che il raffreddamento isovolumico non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.

E4.09 $N_1 = 1/2$ moli di un gas ideale con $c_{V1} = 3R/2$, volume $V_1 = V_0$ e pressione $P_1 = P_0$ è miscelato in un processo batch adiabatico con $N_2 = 1$ moli di un altro gas ideale con $c_{V2} = 2R$, volume $V_2 = V_0$ e pressione $P_2 = P_0$. Supponendo che la pressione nel miscelatore sia mantenuta costante e pari a P_0 , si calcoli:

- a) La temperatura finale T_f del gas in funzione di $T_0 = P_0 V_0 / R$.
- b) La variazione di volume, $\Delta V = V_f - V_1 - V_2$, in funzione di V_0 .
- c) La variazione di entalpia, ΔH , e di energia interna, ΔU .
- d) La variazione di entropia, ΔS .

E4.10 Si consideri un miscelatore con le stesse condizioni iniziali del problema precedente, ma supponendo che la miscelazione avvenga a volume costante. Si calcoli:

- e) La temperatura finale T_f del gas in funzione di $T_0 = P_0 V_0 / R$.
- f) La pressione finale, P_f , in funzione di P_0 .
- g) La variazione di entalpia, ΔH , e di energia interna, ΔU .
- h) La variazione di entropia, ΔS .

E4.11 Si rappresenti graficamente il calore specifico c_P di N_2 gassoso a bassa pressione usando le correlazioni (T in K , c_P in $J/(gmole K)$).

- $CP1 = 31.15 - 1.357 \cdot 10^{-2} T + 2.680 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.168 \cdot 10^{-8} T^3$
- $CP2 = 27.27 + 4.930 \cdot 10^{-3} T + 3.326 \cdot 10^4 / T^2$
- $CP3 = 27.02 + 5.811 \cdot 10^{-3} T - 2.887 \cdot 10^7 T^2$

Capitolo 5 Potenziali Termodinamici e Criteri di Stabilità

Le leggi fondamentali della TD mostrano come per la valutazione¹ degli scambi energetici e di materia dei sistemi di nostro interesse, è necessaria la conoscenza di un certo insieme di funzioni (o proprietà) TD nel dominio di variabili (T,P) al quale si riferisce la trasformazione. Si pone allora l'importante problema della valutazione di tali funzioni, relativamente alle specie² e al dominio di variabili (T,P) ³ cui appartiene la trasformazione di interesse. In questo capitolo si dimostra che, per far ciò, è sufficiente conoscere la relazione volumetrica, $f(P,v,T) = 0$, e il calore specifico a P costante e bassa, $c_P(T) = c_P(T, P \text{ bassa})$.

5.1 Le funzioni potenziali energetiche H, A, G .

Dalla relazione,

$$dU(S,V) = TdS - PdV , \quad (5.1.1)$$

appare che l'energia interna U può esprimersi, in termini elementari, funzione delle variabili S e V . Ciò significa che, se definiamo uno stato di riferimento (S_0, V_0) al quale assegniamo energia libera arbitraria, cioè $U(S_0, V_0)$, variando entropia e volume e misurando temperatura e pressione possiamo determinare l'energia interna per una qualsiasi coppia di valori (S, V) nei termini,

$$U(S,V) = U(S_0, V_0) + \int_{S_0}^S T(S, V_0) dS - \int_{V_0}^V P(S, V) dV , \quad (5.1.1a)$$

o, in modo del tutto equivalente,

$$U(S,V) = U(S_0, V_0) - \int_{V_0}^V P(S_0, V) dV + \int_{S_0}^S T(S, V) dS . \quad (5.1.1b)$$

Oltre alla funzione $U(S,V)$, sono disponibili e usabili equivalentemente le funzioni termodinamiche:

$$\boxed{H = U + PV} \quad \text{entalpia,} \quad (5.1.2)$$

$$\boxed{A = U - TS} \quad \text{energia libera di Helmholtz,}^4 \quad (5.1.3)$$

$$\boxed{G = U + PV - TS} \quad \text{energia libera di Gibbs,} \quad (5.1.4)$$

a venti rispettivamente le espressioni elementari:

¹ O per dare adeguate limitazioni ai loro valori.

² I discorsi fatti nel seguito e relativi a sistemi a un componente saranno estesi, nella seconda parte del testo, a sistemi a più componenti.

³ Oppure (T, P, \mathbf{x}) nel caso di sistemi a più componenti.

⁴ Detta anche semplicemente energia libera, e indicata come F .

$$dH(S, P) = TdS + VdP, \quad (5.1.5)$$

$$dA(T, V) = -SdT - PdV, \quad (5.1.6)$$

$$dG(T, P) = -SdT + VdP, \quad (5.1.7)$$

che hanno, analogamente alla $U(S, V)$, un insieme di proprietà che permette di chiamarle *potenziali termodinamici*. Le coppie di variabili tipiche delle funzioni U , H , A e G , cioè rispettivamente (S, V) , (S, P) , (T, V) e (T, P) , sono dette *variabili canoniche* e individuano gli spazi termodinamici canonici di tali funzioni. Da queste relazioni appare che l'entalpia ha come variabili "naturali" S e P , l'energia libera di Helmholtz T e V , e l'energia libera di Gibbs T e P , cioè $U = U(S, V)$, $H = H(S, P)$, $A = A(T, V)$ e $G = G(T, P)$.⁵ Si ottiene immediatamente che

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N}; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (5.1.8a, b)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \quad (5.1.8c, d)$$

I riferimenti di queste funzioni, stabilito un riferimento entropico, sono tra loro dipendenti. Ciò significa che, stabilito un riferimento per una delle quattro funzioni, ne conseguono univocamente quelli degli altri tre.

5.2 Criteri di evoluzione vincolata.

Il criterio evolutivo termodinamico più generale è quello enunciato in precedenza, e cioè che l'entropia di un sistema isolato tende ad un valore massimo e richiede, per la sua utilizzazione, la "creazione" di un sistema isolato virtuale che comprenda il sistema in esame, insieme alle riserve di calore, di lavoro e di materia con cui si può ritenere a contatto. Si dimostrerà qui di seguito che a questo criterio evolutivo si può sostituire un criterio evolutivo più semplice che utilizza le proprietà del solo sistema (chiuso) di interesse e non richiede più, di conseguenza, la "costruzione" del sistema isolato virtuale ausiliario.

5.2.1 Vincoli: T costante, P costante.

Si consideri un sistema isolato, composto dal sistema chiuso e non isolato A di nostro interesse, da una riserva termica alla stessa temperatura del sistema A e da una riserva meccanica alla stessa pressione del sistema A . Una qualsiasi trasformazione virtuale (cioè finita, arbitrariamente piccola e compatibile coi vincoli) che abbia inizio da tale situazione e che sia possibile comporterà un aumento dell'entropia del sistema isolato considerato. In termini di tali trasformazioni virtuali, la condizione evolutiva può allora esimersi come:

$$\delta S_{isol} = \delta \sigma > 0 \text{ (per una qualsiasi trasformazione virtuale possibile)} \quad (5.2.1)$$

⁵ Da un punto di vista matematico, il concetto di "dipendenza naturale" viene spiegato utilizzando le trasformate di Legendre che, a partire da una funzione convessa di partenza, consentono di definire delle altre funzioni convesse che dipendono esplicitamente dalle derivate della funzione di partenza, dette *variabili canoniche*. Questa trattazione matematica non viene spiegata; basti sottolineare che le funzioni dette si comportano da funzioni potenziali **solo** nei rispettivi spazi termodinamici individuati dalle espressioni elementari prima scritte.

dove⁶

$$\delta\sigma = \delta S_{isol} = \delta S_A + \delta S_{RT} + \delta S_{RL}$$

con:

- $\delta S_{RL} = 0$ (per definizione di riserva meccanica),
- $\delta S_{RT} = \delta Q_{RT}/T_{RT}$ (per definizione di riserva termica),
- $\delta Q_A = -\delta Q_{RT}$ (il calore che entra nel sistema A è quello che esce dalla riserva termica),
- $T_A = T_{RT}$ (il sistema è in equilibrio con la riserva termica),
- $\delta W_A = -P_A \delta V_A$ (il sistema è in equilibrio con la riserva meccanica),
- $\delta Q_A = \delta U_A - \delta W_A = \delta U_A + P_A \delta V_A$ (conservazione dell'energia del sistema A).

Si ottiene di conseguenza:

$$\boxed{\delta\sigma = \delta S_A - \frac{1}{T_A} (\delta U_A + P_A \delta V_A) = -\frac{\delta G_A}{T_A} > 0}, \quad (5.2.2)$$

dove abbiamo considerato che, in condizioni isoterme isobare si ha

$$G = U + PV - TS; \quad \delta G = \delta U + P \delta V - T \delta S. \quad (5.2.3)$$

Si conclude che, in ogni punto di una trasformazione possibile sotto i vincoli detti (T e P costanti), la funzione potenziale di interesse è l'energia libera G di Gibbs e alla condizione $\delta\sigma > 0$ segue che:

$$\boxed{\delta G_A = (\delta U - T \delta S + P \delta V)_A < 0} \quad (5.2.5)$$

e, conseguentemente, che G_A deve essere minima nel punto di equilibrio stabile.

Si ha quindi in sintesi:

- **Condizione di possibilità evolutiva di un sistema chiuso e non isolato A, sotto i vincoli $P=costante$, $T=costante$:** sono possibili quelle trasformazioni cui competa una diminuzione monotona di energia libera, per le quali cioè sia $dG_A < 0$ in ogni punto della trasformazione.

Analogamente a quanto è stato fatto nel caso della condizione evolutiva dei sistemi isolati, e con commenti analoghi, anche in questo caso riterremo - per semplificare formalmente la trattazione - che la condizione di monotonicità decrescente della G sia sempre verificata se sono verificate le condizioni estreme. In altri termini, nelle trasformazioni di nostro interesse si riterrà che:

$$\Delta G_A < 0 \Rightarrow dG_A < 0$$

e quindi esprimeremo sinteticamente la condizione evolutiva detta solo in termini di variazione finita,

$$\Delta G_A < 0 \quad (5.2.6)$$

Tale condizione va quindi detta come:

⁶ Qui e nel seguito "RL" sta per "riserva di lavoro meccanico".

- **Condizione di possibilità evolutiva di un sistema chiuso e non isolato A, sotto i vincoli $P=costante$, $T=costante$:** G_A deve decrescere monotonicamente nel corso di una trasformazione TD.
- **Condizione di equilibrio stabile per un sistema chiuso e non isolato A sotto i vincoli detti:** è punto di equilibrio stabile quello cui compete il minimo valore dell'energia libera G_A compatibile con le condizioni iniziali e coi vincoli del sistema considerato.

L'espressione analiticamente dettagliata della condizione di minimo dipende dal numero di variabili che caratterizzano l'evoluzione del sistema considerato. Ad esempio, se il numero di tali variabili si riduce ad uno⁷, indicata con X tale variabile, si ha:

$$\delta G_A < 0 \Rightarrow \frac{\partial G_A}{\partial X} = 0 \text{ e } \frac{\partial^2 G_A}{\partial X^2} > 0 \quad \text{nel punto di equilibrio stabile.} \quad (5.2.7)$$

Da quanto visto, concludiamo che l'energia libera di Gibbs è una funzione convessa, con un minimo in corrispondenza dello stato di equilibrio.

5.2.2 Vincoli: $T = costante$, $V = costante$.

Con analoghe considerazioni si trova che, in questo caso, la funzione potenziale di interesse è l'energia libera di Helmholtz,

$$A = U - TS.$$

Si conclude che:

- **Condizione di possibilità evolutiva di un sistema chiuso e non isolato A, sotto i vincoli $V=costante$, $T=costante$:** A_A deve decrescere monotonicamente nel corso di una trasformazione TD.
- **Condizione di equilibrio stabile:** A_A deve essere minima nel punto di equilibrio stabile. Dunque, per ogni spostamento virtuale X si ha:

$$\delta A_A < 0 \Rightarrow \frac{\partial A_A}{\partial X} = 0 \text{ e } \frac{\partial^2 A_A}{\partial X^2} > 0 \quad \text{nel punto di equilibrio stabile.} \quad (5.2.8)$$

Da quanto visto, concludiamo che l'energia libera di Helmholtz è una funzione convessa, con un minimo in corrispondenza dello stato di equilibrio.

5.2.3 Vincoli: $S = costante$, $P = costante$.

In questo caso, la funzione potenziale di interesse è l'entalpia,

$$H = U + PV$$

⁷ Come è ad esempio nel caso di sistemi sede di una sola reazione chimica significativa.

e si ottiene che:

- **Condizione di possibilità evolutiva di un sistema chiuso e non isolato A, sotto i vincoli $P=\text{costante}$, $S=\text{costante}$:** H_A deve decrescere monotonicamente nel corso di una trasformazione TD.
- **Condizione di equilibrio stabile:** H_A deve essere minima nel punto di equilibrio stabile. Dunque, per ogni spostamento virtuale X si ha:

$$\delta H_A < 0 \Rightarrow \frac{\partial H_A}{\partial X} = 0 \text{ e } \frac{\partial^2 H_A}{\partial X^2} > 0 \text{ nel punto di equilibrio stabile.} \quad (5.2.9)$$

Da quanto visto, concludiamo che l'entalpia è una funzione convessa, con un minimo in corrispondenza dello stato di equilibrio.

5.2.4 Vincoli: $S = \text{costante}$, $V = \text{costante}$.

In questo caso, la funzione potenziale di interesse è l'energia interna U e si ottiene che:

- **Condizione di possibilità evolutiva:** U_A deve decrescere monotonicamente nel corso di una trasformazione TD possibile sotto i vincoli detti.
- **Condizione di equilibrio stabile:** U_A deve essere minima nel punto di equilibrio stabile. Dunque, per ogni spostamento virtuale X si ha:

$$\delta U_A < 0 \Rightarrow \frac{\partial U_A}{\partial X} = 0 \text{ e } \frac{\partial^2 U_A}{\partial X^2} > 0 \text{ nel punto di equilibrio stabile.}$$

Da quanto visto, concludiamo che l'energia interna è una funzione convessa, con un minimo in corrispondenza dello stato di equilibrio.

5.3 Le equazioni di Maxwell.

Utilizzando la invertibilità dell'ordine di derivazione delle funzioni TD rispetto alle loro variabili, dalle relazioni (5.1.9),

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P ; \quad P = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T ; \\ s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P ; \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T ;$$

si ottengono le seguenti cosiddette **equazioni di Maxwell**⁸:

⁸ Anche se le equazioni di Maxwell in genere si danno per scontate, in realtà è per lo meno sorprendente, ad esempio, che una variazione di entropia con la pressione sia legata a una variazione di volume con la temperatura.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \right]_s = \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \right]_v \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v} \quad (5.3.1)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial s} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P \right]_s = \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_s \right]_P \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_P} \quad (5.3.2)$$

$$\frac{\partial^2 a}{\partial v \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \right]_v \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} \quad (5.3.3)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \right]_P \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} \quad (5.3.4)$$

Tramite le equazioni di Maxwell e le relazioni (dimostrate nell'**Appendice 5.A** alla fine di questo capitolo),

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \right]^{-1} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}, \quad (5.3.5a,b)$$

è possibile determinare la variazione dei potenziali termodinamici in funzione delle altre variabili, come temperatura e pressione.

5.4 Introduzione alla stabilità termodinamica.

5.4.1 Condizioni di stabilità per l'equilibrio termico.

$S/2$	$S/2$
$U/2$	$U/2$
$V/2$	$V/2$
$N/2$	$N/2$

Equilibrio: $S_{eq} = S_{max}$

S_L	S_R
$U_L = U/2 - \delta Q$	$U/2 + \delta Q$
$V/2$	$V/2$
$N/2$	$N/2$

Non equilibrio: $S = S_L + S_R$

Si consideri il sistema rappresentato in **Figura 5.4.1**, costituito da un cilindro rigido adiabatico (cioè ad U e V costanti), contenente una sostanza pura e diviso in due parti uguali L ed R da una parete rigida termicamente conduttrice. A partire da questa condizione iniziale di equilibrio stabile, si supponga che, mantenendo costanti i volumi delle due parti, abbia luogo un trasferimento virtuale di calore, δQ , dalla parte sinistra alla destra del cilindro. Le variazioni di entropia delle due parti, associate a tale processo, tenendo conto che a V costante si ha $\delta Q = \delta U$, può porsi nei termini,

$$S_L = S_{L,eq} + \left(\frac{\partial S_L}{\partial U_L} \right)_{V_L} \delta U_L + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_L}{\partial U_L^2} \right)_{V_L} (\delta U_L)^2 + \dots, \quad (5.4.1a)$$

$$S_R = S_{R,eq} + \left(\frac{\partial S_R}{\partial U_R} \right)_{V_R} \delta U_R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_R}{\partial U_R^2} \right)_{V_R} (\delta U_R)^2 + \dots, \quad (5.4.1b)$$

Essendo poi in particolare uguali, nelle condizioni di equilibrio, per le due parti sia le entropie che le derivate di qualsiasi ordine delle entropie rispetto alle energie interne, ed essendo $\delta U_L = -\delta U_R$, sommando le (5.4.1a) e (5.4.1b) si ottiene:

$$S = S_{eq} + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (\delta U)^2 + \dots \quad (5.4.2)$$

Ora, poiché un sistema isolato si evolve in modo da massimizzare la sua entropia, S_{eq} deve essere un massimo, e dunque deve valere la condizione $(\partial^2 S / \partial U^2)_V < 0$. Dato che $dU = TdS - PdV$, si trova: $(\partial U / \partial S)_V = T$, e quindi:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial u} \right)_V = -\frac{1}{NT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_V = -\frac{1}{T^2 N c_V} < 0. \quad (5.4.3)$$

dove abbiamo considerato che $S=Ns$ e $U=Nu$, con il numero di moli N costante, mentre il calore specifico a volume costante è definito come $c_V = (\partial u / \partial T)_V$. Si conclude che:

$$c_V > 0, \quad (5.4.4)$$

che dimostra come una conseguenza diretta della seconda legge sia che il calore specifico a volume costante deve essere positivo (si veda il Paragrafo 5.6 per una dimostrazione più generale di questa diseguaglianza).

5.4.2 Condizioni di stabilità per l'equilibrio meccanico.

Si consideri il sistema descritto in **Figura 5.4.2**, costituito da un cilindro chiuso, mantenuto a volume e temperatura costanti, contenente una mole di una sostanza pura e diviso in due parti uguali da una parete rigida e scorrevole. A partire da questa condizione iniziale di equilibrio stabile, mantenendo la temperatura costante, supponiamo di spostare virtualmente la parete divisoria, comprimendo la parte destra di un volume infinitesimo δV . Corrispondentemente, si ha un trasferimento virtuale di lavoro meccanico δW dalla parte sinistra alla parte destra. Le variazioni dell'energia di Helmholtz A delle due parti, associate a tale processo, tenendo conto che a T costante si ha $\delta W = \delta A$, può porsi nei termini,

$$A_L = A_{L,eq} + \left(\frac{\partial A_L}{\partial V_L} \right)_T \delta V_L + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A_L}{\partial V_L^2} \right)_T (\delta V_L)^2 + \dots \quad (5.4.5a)$$

$$A_R = A_{R,eq} + \left(\frac{\partial A_R}{\partial V_R} \right)_T \delta V_R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A_R}{\partial V_R^2} \right)_T (\delta V_R)^2 + \dots, \quad (5.4.5b)$$

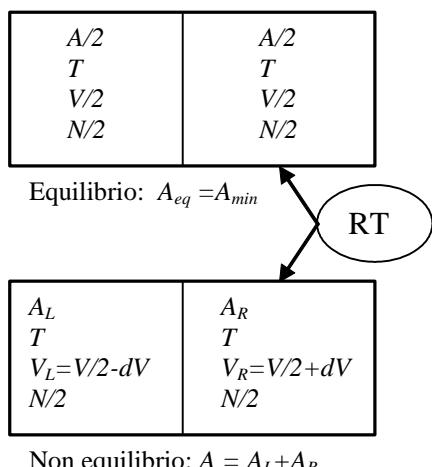


Fig. 5.4.2

Essendo poi in particolare uguali, nelle condizioni di equilibrio, per le due parti sia le energie libere che le derivate di qualsiasi ordine delle energie libere rispetto ai volumi, ed essendo $\delta V_L = -\delta V_R$, sommando le (5.4.5a) e (5.4.5b) si ottiene:

$$A = A_{eq} + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)^2 + \dots \quad (5.4.6)$$

Ora, poiché un sistema mantenuto a temperatura costante si evolve in modo da minimizzare la sua energia libera, A_{eq} deve essere un minimo e dunque deve valere la condizione $(\partial^2 A / \partial V^2)_T > 0$.

Dato che $dA = -SdT - PdV$, si trova: $(\partial A / \partial V)_T = -P$, e quindi si ottiene:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \right)_T = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} > 0,$$

dove abbiamo considerato che $A = Na$ e $V = Nv$, con il numero di moli N costante, mentre la compressibilità isoterma è definita come $\kappa_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T$. Si conclude che

$$\boxed{\kappa_T > 0}, \quad (5.4.6)$$

che dimostra come una conseguenza diretta della seconda legge sia che la compressibilità isoterma deve essere positiva (si veda il Paragrafo 5.5 per una dimostrazione più generale di questa diseguaglianza).

5.5 Stabilità termodinamica intrinseca.

Come si è visto, un sistema chiuso che si evolve a temperatura e pressione costanti (e in assenza di lavoro elettrico), si evolve nel senso dell'energia libera di Gibbs G decrescente e raggiunge l'equilibrio (stabile) in un punto di minimo di G . Considerando le implicazioni analitiche del secondo ordine derivanti dal fatto che nel punto di equilibrio stabile la G è minima, si ottengono due interessanti condizioni di stabilità intrinseca dei sistemi TD.

Per un qualsiasi scostamento virtuale, a T e P costanti, δ_{TP} , a partire dal punto di minimo di G considerato, si deve avere:

$$\delta G_{TP} > 0,$$

ovvero

$$\delta G_{TP} = \delta_{TP}(H - TS) = \delta_{TP}(U + PV - TS) = \delta U + P \delta V - T \delta S > 0. \quad (5.5.1)$$

Limitandoci al caso di un sistema ad un componente, questa diseguaglianza diventa:

$$\delta g = \delta u + P \delta v - T \delta s > 0. \quad (5.5.2)$$

Dunque, ritenendo di utilizzare lo spazio TD (s, v) e sviluppando du in serie fino al secondo ordine, si ottiene:

$$\delta u(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \delta s + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \delta v + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right) (\delta s)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right) (\delta s)(\delta v) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right) (\delta v)^2 \right].$$

Considerando che $(\partial u / \partial s)_v = T$ e che $(\partial u / \partial v)_s = -P$, la diseguaglianza (5.4.2) diventa:

$$\delta g = \delta^2 u = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right) (\delta s)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right) (\delta s)(\delta v) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right) (\delta v)^2 > 0. \quad (5.5.3)$$

Si è quindi mostrato che la condizione $\delta g > 0$ è equivalente a quella che la forma quadratica $\delta^2 u$ sia definita positiva⁹. Questa condizione porta a risultati immediatamente comprensibili eliminando, dalla forma quadratica, il termine rettangolare. Per far questo, si osservi che

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)(\delta s) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)(\delta v) &= \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)(\delta s) + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)(\delta v) = \delta T \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)(\delta s) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)(\delta v) &= -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)(\delta s) - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)(\delta v) = -\delta P\end{aligned}$$

ottenendo:

$$\delta g = \delta^2 u > 0 . \quad \Rightarrow \quad \boxed{(\delta s)(\delta T) - (\delta P)(\delta v) > 0} \quad (5.5.4)$$

A questo punto, riscrivendo la diseguaglianza in funzione di T e di v , con

$$\delta s(T, v) = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v; \quad \delta P(T, v) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \delta v$$

e considerando l'equazione di Maxwell $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0 . \quad (5.5.5)$$

Poiché questa diseguaglianza deve valere per qualsiasi variazione di T e v , possiamo concludere che

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v > 0 \Rightarrow c_v > 0}, \quad (5.5.5)$$

e

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0}. \quad (5.5.6)$$

Dunque vediamo che, come conseguenza della seconda legge (cioè del principio evolutivo), il calore specifico e il coefficiente di compressibilità isoterma devono essere positivi in accordo con i risultati del paragrafo 5.3.

Si può dimostrare inoltre (vedi problema E5.8) che le condizioni di stabilità termodinamica si possono scrivere in modo equivalente come,

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P > 0 \Rightarrow c_P > 0} \quad (5.5.7)$$

e

⁹ Usando un linguaggio matematico più avanzato, una forma quadratica è definita positiva quando il suo Jacobiano è positivo.

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S < 0 \Rightarrow \kappa_S > 0 \right], \quad (5.5.8)$$

dove $\kappa_S = (\partial v / \partial P)_S / v$ è il coefficiente di compressibilità isoentropica, Esprimendo κ_S e c_P in funzione di κ_T e c_V , è facile vedere che le due coppie di diseguaglianze sono equivalenti tra loro.

5.6 Variazioni dei potenziali termodinamici.

In questo paragrafo si mostra come, applicando le equazioni di Maxwell, tutti i potenziali termodinamici per sistemi a singolo componente monofase si possono esprimere in funzione di variabili misurabili, cioè β , κ_T e c_P .

5.6.1 Equazioni relative all'entropia.

Come primo esempio di applicazione delle equazioni di Maxwell, supponiamo di voler determinare l'entropia di un sistema in funzione delle variabili (misurabili) T e P . Ritenendo $s = s(T, P)$, si ha:

$$ds(T, P) = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP.$$

Considerando che $T(ds)_P = dq_P$ e $c_P = dq_P/dT$, e usando la quarta equazione di Maxwell (5.3.4), otteniamo:

$$ds(T, P) = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP. \quad (5.6.1)$$

Nel caso di sistema liquido o solido, usando la definizione del coefficiente di espansione isobara, $\beta = (\partial v / \partial T)_P / v$, conviene scrivere:

$$ds(T, P) = \frac{c_P}{T} dT - \beta v dP. \quad (5.6.2)$$

Naturalmente, avremmo anche potuto determinare la variazione dell'entropia in funzione di T e v (o di altre variabili). In questo caso, usando lo stesso procedimento, si ottiene

$$ds(T, v) = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv, \quad (5.6.3)$$

dove l'ultimo termine è facilmente valutabile considerando che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad \text{da cui: } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{\beta}{\kappa_T}, \quad (5.6.4)$$

dove $\kappa_T = -(\partial v / \partial P)_T / v$ è il coefficiente di comprimibilità isoterma della specie considerata e dunque,

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{\kappa_T} dv, \quad (5.6.5)$$

Uguagliando le due espressioni (5.6.2) e (5.6.5) per ds otteniamo:

$$(c_p - c_v) \frac{dT}{T} = \beta v dP + \frac{\beta}{\kappa_T} dv, \quad (5.6.6)$$

da cui, considerando che $dv = \beta v dT - \kappa_T v dP$, concludiamo che,

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa_T}, \quad (5.6.7)$$

Questa espressione mostra che i due calori specifici a volume e a pressione costanti dipendono l'uno dall'altro. Inoltre, poiché, come visto nel paragrafo 5.3, conseguenza della seconda legge è che $c_v > 0$ e $\kappa_T > 0$, questa relazione dimostra che la relazione $c_p > c_v$ sussiste sempre.

Infine, dalle definizioni di β e κ_T , e dalla (5.6.4), si vede che la (5.6.7) si può riscrivere nelle forme seguenti:

$$c_p - c_v = -T \frac{[(\partial v / \partial T)_p]^2}{(\partial v / \partial P)_T} = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = -T \frac{[(\partial P / \partial T)_v]^2}{(\partial P / \partial v)_T} \quad (5.6.8)$$

5.6.2 Equazioni relative all'energia interna.

Come esempio ulteriore di applicazione delle equazioni di Maxwell, supponiamo di voler determinare l'energia interna di un sistema in funzione di variabili misurabili, quali T e v . Ritenendo $u = u(T, v)$, si ha:

$$du(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (5.6.9)$$

Si consideri che $(du)_v = dq_v$ e quindi $(\partial u / \partial T)_v = c_v$. Inoltre, da $du = T ds - P dv$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{\beta T}{\kappa_T} - P, \quad (5.6.10)$$

in cui abbiamo usato la terza equazione di Maxwell (5.3.3), insieme alla (5.6.4). Alla fine otteniamo:

$$du(T, v) = c_v dT + \left(\frac{\beta T}{\kappa_T} - P \right) dv. \quad (5.6.11)$$

A questo stesso risultato si arriva più semplicemente sostituendo la (5.6.1) in $du = Tds - Pdv$.

Si noti che per un gas ideale $\beta T/\kappa_T = P$ e dunque $du = c_v dT$. In particolare, $(\partial u/\partial v)_T = 0$, che conferma che, come è noto, la energia interna di un gas ideale è solo funzione della sua temperatura.

Utilizzando lo stesso metodo, possiamo esprimere l'energia interna in funzione di T e P . Più semplicemente, possiamo farlo sostituendo nella (5.6.11) l'espressione $dv = v(\beta dT - \kappa dP)$, ottenendo:

$$du(T, P) = (c_p - \beta v P) dT + (\kappa P - \beta T) dP, \quad (5.6.12)$$

dove si è considerata la (5.6.7). Uguagliando questa equazione con la

$$du(T, P) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP,$$

otteniamo:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P = c_p - \beta v P = c_v + \beta v \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P \right); \quad \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = -\kappa \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P \right). \quad (5.6.13)$$

Anche da qui vediamo che per un gas ideale $du = c_v dT$ e in particolare, $(\partial u/\partial P)_T = 0$, che conferma che la energia interna di un gas ideale è solo funzione della sua temperatura.

Infine, possiamo esprimere la variazione dell'energia interna anche in funzione di P e v , sostituendo nella (5.6.12) la relazione $dT = \frac{\kappa}{\beta} dP + \frac{1}{\beta v} dv$, e ottenendo:

$$du(P, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv = \frac{\kappa c_v}{\beta} dP + \left(\frac{c_p}{\beta v} - P \right) dv. \quad (5.6.14)$$

Naturalmente, questo risultato si sarebbe anche potuto ottenere utilizzando le relazioni:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$$

e sostituendovi la (6.1.10) e la (6.1.13), insieme alla (6.1.4) e alla definizione di κ .

Infine, si può determinare u anche a partire da h , come

$$u(T, P) = h(T, P) - Pv(T, P) = h(T, P) - z(T, P)RT. \quad (5.6.15)$$

5.6.3 Equazioni relative all'entalpia.

Nello stesso modo possiamo determinare l'entalpia di un sistema in funzione delle variabili T e P . Ritenendo $h = h(T, P)$, si ha:

$$dh(T, P) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP. \quad (5.6.16)$$

Si consideri che $(dh)_P = dq_P$ e quindi $(\partial h / \partial T)_P = c_p$. Inoltre, da $dh = Tds + vdP$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v = v(1 - \beta T), \quad (5.6.17)$$

in cui abbiamo usato la quarta equazione di Maxwell (5.3.4), insieme alla definizione di β . Alla fine otteniamo:

$$dh(T, P) = c_p dT + v(1 - \beta T) dP. \quad (5.6.18)$$

A questo stesso risultato si arriva più semplicemente sostituendo la (5.6.2) in $dh = Tds + vdP$.

Si noti che per un gas ideale $\beta = 1/T$ e dunque $dh = c_p dT$. In particolare, $(\partial h / \partial P)_T = 0$, che mostra, come è noto, l'entalpia di un gas ideale è solo funzione della sua temperatura.

Ora, sostituendo nella (5.6.18) la relazione $dv = v(\beta dT - \kappa dP)$, otteniamo le espressioni analoghe,

$$dh(T, v) = \left(c_v + \frac{\beta v}{\kappa} \right) dT - \frac{1}{\kappa} (1 - \beta T) dv, \quad (5.6.19)$$

$$dh(P, v) = \left(\frac{c_v \kappa}{\beta} + v \right) dP + \frac{c_p}{\beta v} dv, \quad (5.6.20)$$

Anche qui, per un gas ideale, troviamo: $dh = c_p dT$, dove $c_p = c_v + R$.

L'entalpia in un generico stato (T_1, P_1) si può dunque determinare a partire da uno stato di riferimento (T_0, P_0) , integrando la (5.6.18) lungo una trasformazione isobara a pressione P_0 e poi lungo una trasformazione isotermica a temperatura T_1 (l'entalpia è una variabile di stato e dunque il risultato finale non dipende dal particolare percorso scelto):

$$h(T_1, P_1) = h(T_0, P_0) + \int_{T_0}^{T_1} c_p(T, P_0) dT + \int_{P_0}^{P_1} \left[v - T_1 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (5.6.21a)$$

Nel caso di un fluido, conviene scegliere come riferimento uno stato con una pressione $P_0 = P^*$ sufficientemente bassa (a tutti gli effetti la possiamo considerare nulla) da poterlo trattare come un gas ideale; in questo stato, entalpia e calore specifico sono funzioni della sola temperatura. Inoltre, l'integrandi dell'ultimo termine si può esprimere in funzione della compressibilità $z = Pv/RT$, ottenendo alla fine:

$$h(T_1, P_1) = h^*(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} c_p^{gi}(T) dT - RT_1^2 \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}. \quad (5.6.21b)$$

In coordinate ridotte otteniamo:

$$\frac{h(T_{1r}, P_{1r})}{RT_c} = \frac{h^*(T_{0r})}{RT_c} + \int_{T_{0r}}^{T_{1r}} \frac{c_p^{gi}(T_r)}{R} dT_r - T_{1r}^2 \int_0^{P_{1r}} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}. \quad (5.6.21c)$$

5.6.4 Equazioni relative alle energie libere.

Le energie libere di Helmholtz e Gibbs si possono determinare a partire da energia interna e entalpia, come $a = u - Ts$ e $g = h - Ts$. Ad ogni modo, le loro variabili canoniche sono già delle variabili “comode” e dunque in genere non occorre cercarne altre. Basta qui ricordare che a partire dalle relazioni

$$dg(T, P) = -sdT + vdP, \quad \text{e} \quad da(T, v) = -sdT - Pdv, \quad (5.6.22)$$

sostituendovi l'espressione $dv = v(\beta dT - \kappa_T dP)$ si ottengono, rispettivamente, le relazioni:

$$dg(T, v) = \left(-s + \frac{\beta}{\kappa} v \right) dT - \frac{1}{\kappa} dv; \quad dg(P, v) = \left(v - \frac{\kappa}{\beta} s \right) dP - \frac{s}{\beta v} dv; \quad (5.6.23)$$

$$da(T, P) = -(s + Pv\beta) dT + Pv\kappa dP; \quad da(P, v) = -s \frac{\kappa}{\beta} dP - \left(\frac{s}{v\beta} + P \right) dv. \quad (5.6.24)$$

In pratica, tuttavia, conviene utilizzare la seguente identità:

$$d\left(\frac{g}{RT}\right) = \frac{1}{RT} dg - \frac{g}{RT^2} dT = \frac{v}{RT} dP - \frac{h}{RT^2} dT, \quad (5.6.25)$$

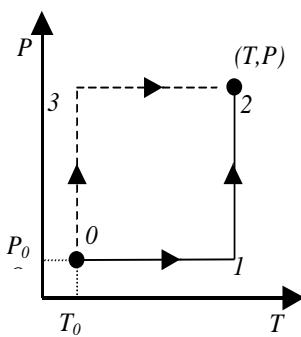
dove $h = g + Ts$. Dunque, nota la funzione g/RT in funzione di P e T , possiamo ricavare v e h per semplice differenziazione,

$$\frac{v}{RT} = \left[\frac{\partial(g/RT)}{\partial P} \right]_T; \quad \frac{h}{RT} = -T \left[\frac{\partial(g/RT)}{\partial T} \right]_P, \quad (5.6.26)$$

e di conseguenza possiamo determinare tutte le altre proprietà termodinamiche. Ad esempio:

$$\frac{s}{R} = \frac{h}{RT} - \frac{g}{RT}; \quad \frac{u}{RT} = \frac{h}{RT} - \frac{Pv}{RT}; \quad \frac{a}{RT} = \frac{u}{RT} - \frac{s}{R}. \quad (5.6.27)$$

5.7 Proprietà TD dei fluidi.



Tenendo conto che per ogni variabile di stato F vale la relazione

$$F(\mathbf{X}_2) - F(\mathbf{X}_1) = \int_{\gamma_{12}} dF. \quad (5.7.1)$$

Figura 5.1.4

quale che sia il cammino γ_{12} (necessariamente di equilibrio, in quanto rappresentabile nello spazio TD \mathbf{X} scelto per il problema in esame) che unisca i punti \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 . Supponendo di trattare con un fluido monofase a componente singolo, scegliendo $\mathbf{X} = (T, P)$, da questa relazione, si ottiene il modo di calcolo generalmente usato per la costruzione della funzione $F(T, P)$:

- Si stabilisce un riferimento (arbitrario o meno, a seconda dei casi) per la F : $F(T_0, P_0) = F_0$. Per comodità, sceglieremo una pressione di riferimento $P_0 = P^* \ll P_C$ sufficientemente piccola da poter ritenere che in quelle condizioni il fluido si comporti come un gas ideale.
- Si scrive la forma differenziale lineare associata alla F nello spazio TD \mathbf{X} :

$$dF = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}} dX_i = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T dP. \quad (5.7.2)$$

- Si valutano le derivate $(\partial F / \partial X_i)$ che, come visto nel paragrafo 5.6, risulteranno in ogni caso ottenibili dalle funzioni $f(P, v, T) = 0$ e $c_P(T)$, ritenute note.

Visto che l'integrale di linea scritto è indipendente dal cammino γ_{12} scelto per l'integrazione, sceglieremo, per semplicità di calcolo, come cammino di integrazione una spezzata costituita dalla somma dei cammini paralleli agli assi T, P . Tra i due cammini 0-1-2 e 0-3-2, optiamo per il cammino 0-1-2 perché la trasformazione isobara 0-1 si riferisce a condizioni di gas ideale, che sono considerabilmente più semplici di quelle di gas reale. Si ottiene in definitiva:

$$F(T, P) = F_0^* + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P^*} dT + \int_{P^*}^P \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T dP. \quad (5.7.3)$$

Ecco spiegato perché nel Cap. 4 ci siamo limitati a studiare le proprietà calorimetriche delle sostanze a bassa pressione, cioè in condizioni di gas ideale: nella (5.7.3) la dipendenza di F da T deve essere nota solo a bassa P , mentre la sua dipendenza da P , che deriva dalle proprietà volumetriche, deve essere nota anche a P più elevate.

Alla fine, in questo modo possiamo ottenere i diagrammi di **Figure 4.1.4-4.1.6**. Come esempio, si consideri il problema di valutare l'energia libera di Gibbs molare di un componente puro come funzione di T e P . Si ottiene:

$$\frac{g}{RT}(T, P) = \frac{g_0^*}{RT} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial(g/RT)}{\partial T} \right)_{P^*} dT + \int_{P^*}^P \left(\frac{\partial(g/RT)}{\partial P} \right)_T dP. \quad (5.7.4)$$

con le derivate esprimibili utilizzando la (5.6.26), conoscendo l'equazione volumetrica $f(P, v, T) = 0$ e il calore specifico a bassa pressione, $c_P^*(T)$, del fluido considerato. Naturalmente, avremmo ottenuto un identico risultato usando come cammino di integrazione la spezzata 0-3-2, cioè una isotermia seguita da una isobara, o qualsiasi altro cammino.

5.7.1 Le proprietà residue.

Nel paragrafo 5.6.4 abbiamo visto che l'energia libera di Gibbs è una funzione “generatrice”, cioè conoscendo il valore suo e delle sue derivate possiamo determinare tutte le proprietà termodinamiche del sistema considerato. Questo è particolarmente utile nel caso dei gas, quando una qualsiasi proprietà termodinamica F si determina riferendola al valore F^* che essa

assume per un gas ideale nelle stesse condizioni (T, P). Ad esempio, definendo come $F^R = F - F^{gi}$ la proprietà *F residua*, otteniamo il volume residuo:

$$v^R = v - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(z-1). \quad (5.7.5)$$

Da qui, considerando che le (5.6.26) valgono anche per le proprietà residue, ovvero

$$\frac{v^R}{RT} = \left[\frac{\partial(g^R/RT)}{\partial P} \right]_T; \quad \frac{h^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(g^R/RT)}{\partial T} \right]_P, \quad (5.7.6a,b)$$

integrandola la prima di queste relazioni otteniamo:

$$\frac{g^R}{RT} = \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P}, \quad (\text{a } T \text{ costante}) \quad (5.7.7)$$

Dove abbiamo considerato che per $P=0$ il gas è ideale e dunque $g^R=0$. Dunque l'idea di base è di prendere come stato di riferimento quello a pressione nulla, corrispondente al gas ideale alla temperatura di interesse, dove conosciamo tutto, e poi integrare a T costante.

Ora, derivando la (5.7.7) in funzione di T e applicando la (5.7.6b) otteniamo:

$$\frac{h^R}{RT} = -T \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}. \quad (\text{a } T \text{ costante}) \quad (5.7.8)$$

Questo risultato coincide con l'ultimo termine della (5.6.21b), mentre i primi due termini a secondo membro della (5.6.21b) rappresentano il valore dell'entalpia del gas ideale (4.4.5),

$$h^{gi}(T) = h^{gi}(T_0) + \overline{c_P^{gi}}(T - T_0), \quad (5.7.9)$$

dove abbiamo utilizzato il valor medio entalpico del calore specifico (4.4.6).

A questo punto possiamo determinare l'entropia residua,

$$\frac{s^R}{R} = \frac{h^R}{RT} - \frac{g^R}{RT} = -T \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P}, \quad (\text{a } T \text{ costante}) \quad (5.7.10)$$

Il valore residuo si somma all'entropia di gas ideale (4.4.7),

$$s^{gi}(T, P) = s^{gi}(T_0, P_0) + \overline{\overline{c_P^{gi}}} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}, \quad (5.7.11)$$

dove abbiamo utilizzato il valor medio logaritmico (entropico) del calore specifico (4.4.8).

I valori dei potenziali termodinamici ridotti si trovano in genere rappresentati in funzione delle variabili ridotte e vengono ottenuti esprimendo la compressibilità come $z = z(T_r, P_r)$, con $T_r = T/T_C$ e $P_r = P/P_C$. Si ha, ad esempio,

$$\frac{h^R}{RT} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}, \quad \frac{s^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_P \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (z-1) \frac{dP_r}{P_r}. \quad (5.7.12)$$

Per pressioni non troppo alte, per cui possiamo ritenere valida l'espansione del viriale arrestata al secondo termine (4.2.19)-(4.2.21), otteniamo:

$$z-1 = \tilde{B} \frac{P_r}{T_r}; \quad \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = P_r \left(\frac{d\tilde{B}/dT_r}{T_r} - \frac{\tilde{B}}{T_r^2} \right), \quad (5.7.13a,b)$$

dove $\tilde{B} = B^{(0)} + \omega B^{(1)}$ è una funzione della sola temperatura ridotta (e del fattore acentrico). Dunque otteniamo, in particolare:

$$\frac{g^R}{RT_C} = \tilde{B} P_r, \quad \frac{s^R}{R} = -P_r \frac{d\tilde{B}}{dT_r} \quad \text{e} \quad \frac{h^R}{RT_C} = \left(\tilde{B} - T_r \frac{d\tilde{B}}{dT_r} \right) P_r, \quad (5.7.14a,b,c)$$

Definendo, con ovvie notazioni, $h^R = h^{R(0)} + \omega h^{R(1)}$ e $s^R = s^{R(0)} + \omega s^{R(1)}$, i valori di $h^{R(0)}$, $h^{R(1)}$, $s^{R(0)}$ e $s^{R(1)}$ sono riportati nelle **Tabelle B.10-17**.

Alla fine, conoscendo i valori residui h^R e s^R , e i calori specifici di gas ideali, c_P^{gi} , possiamo determinare le variazioni di entalpia e di tutti i suoi potenziali termodinamici per qualsiasi valore di T e P . Infatti, da

$$\begin{aligned} h(T_1, P_1) &= h^{gi}(T_0) + \overline{c_P^{gi}}(T_1 - T_0) + h^R(T_1, P_1), \\ h(T_2, P_2) &= h^{gi}(T_0) + \overline{c_P^{gi}}(T_2 - T_0) + h^R(T_2, P_2), \end{aligned}$$

otteniamo:

$$h(T_2, P_2) - h(T_1, P_1) = \overline{c_P^{gi}}(T_2 - T_1) + h^R(T_2, P_2) - h^R(T_1, P_1). \quad (5.7.15)$$

Nello stesso modo si ha:

$$s(T_2, P_2) - s(T_1, P_1) = \overline{\overline{c_P^{gi}}} \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) + s^R(T_2, P_2) - s^R(T_1, P_1).$$

5.7.2 La fugacità.

In alternativa, e in modo del tutto equivalente, all'utilizzo delle proprietà residue visto nel paragrafo precedente, le proprietà di un fluido si possono determinare anche attraverso la definizione di *fugacità*.

In generale, partendo dalla definizione seguente: $dg = v dP$ (a T costante), otteniamo:

$$g(T, P) = g(T, P_0) + \int_{P_0}^P v(T, P) dP. \quad (5.7.16a)$$

Se il gas si può ritenere ideale, avendosi $v^{gi} = RT/P$, l'espressione di cui sopra diventa

$$dg^{gi} = RT d \ln P; \quad g^{gi}(T, P) = g^{gi}(T, P_0) + RT \ln P/P_0. \quad (5.7.16)$$

E dunque, qualunque sia il valore (finito) del riferimento $g^{gi}(T, P_0)$, si ha:

$$\lim_{P \rightarrow 0} g(T, P) = -\infty. \quad (5.7.17)$$

Questa singolarità fa sì che, nella realtà, l'energia libera molare *non possa essere convenientemente usata per gas a bassa pressione*.

Per eliminare la singolarità stessa, anzitutto si definisce, nei termini che seguono, una funzione TD ausiliaria, detta *fugacità*, che è sostanzialmente una *trasformata esponenziale isotermica dell'energia libera molare*:

$$f = A(T) \exp(g/RT), \quad \text{da cui} \quad dg|_T = RT d \ln f, \quad (5.7.18)$$

e quindi,

$$\lim_{P \rightarrow 0} f(T, P) = P. \quad (5.7.19)$$

Sostituendo la (5.7.15) nella definizione (5.7.18), si ottiene la relazione,

$$\frac{f(T, P)}{f(T, P_0)} = \exp \left[\frac{g(T, P) - g(T, P_0)}{RT} \right] = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v(T, P) dP \right]. \quad (5.7.20)$$

In particolare, scegliendo P_0 abbastanza bassa in modo da poter ritenere $f(T, P_0) = P_0$, l'equazione suddetta diventa:

$$f(T, P) = P_0 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v(T, P) dP \right\}. \quad (5.7.20a)$$

In base a questa definizione di fugacità, vediamo che la condizione di possibilità evolutiva e la condizione di equilibrio relative alle trasformazioni di fase di sistemi ad un componente **sono formalmente identiche** sia che si faccia uso dell'energia libera molare, sia che si faccia uso della fugacità e giustificano quindi la piena utilizzazione di quest'ultima grandezza nei problemi relativi a tali trasformazioni. Infatti:

$$\begin{aligned} g^\beta < g^\alpha &\Rightarrow f^\beta < f^\alpha \\ g^\beta = g^\alpha &\Rightarrow f^\alpha = f^\beta \end{aligned} \quad (5.7.21)$$

La valutazione numerica della fugacità usa farsi tramite la grandezza adimensionale

$$\varphi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P}, \quad (5.7.22a)$$

della *coefficiente di fugacità* del gas nelle condizioni (T, P) considerate, e scrivere poi la $f(T, P)$ nei termini

$$f(T, P) = \varphi(T, P) P. \quad (5.7.22b)$$

Si osserva in particolare che, avendosi per pressioni tendenti a zero, $f(T, P) \equiv P$, si ha:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \varphi(T, P) = 1. \quad (5.7.23)$$

Per quanto riguarda la valutazione numerica di $\varphi(T, P)$, si osserva che, sottraendo la (5.7.16) dalla (5.7.18), otteniamo:

$$dg - dg^{gi} = dg^R = RT d \ln \frac{f}{P} = RT d \ln \varphi;$$

integrando, considerando che a basse pressioni $g^R = 0$ e $\varphi = 1$, si vede che:

$$\ln \varphi = \frac{g^R}{RT} = \int_0^{P_r} (z-1) \frac{dP_r}{P_r}, \quad (5.7.24)$$

dove g^R è stato espresso a partire dal fattore di compressibilità z in base alla (5.7.7). In particolare, a bassa pressione, dalla (5.7.14c) otteniamo:

$$\ln \varphi = \frac{\tilde{B}P_r}{T_r} \quad \text{per } P_r < 1. \quad (5.7.25)$$

Più in generale, sostituendo nella (5.7.7) la correlazione generalizzata (4.2.15),

$$z(T_r, P_r, \omega) = z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega z^{(1)}(T_r, P_r), \quad (5.7.26)$$

si ottiene:

$$\ln \varphi(T_r, P_r, \omega) = \ln \varphi^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \ln \varphi^{(1)}(T_r, P_r) \quad (5.7.27)$$

dove

$$\ln \varphi^{(0)}(T_r, P_r) = \int_0^{P_r} [z^{(0)}(T_r, P_r) - 1] \frac{dP_r}{P_r}; \quad \ln \varphi^{(1)}(T_r, P_r) = \int_0^{P_r} z^{(1)}(T_r, P_r) \frac{dP_r}{P_r}. \quad (5.7.28)$$

Ovviamente, si vede che, così come la dipendenza di φ con la pressione (5.7.28) coincide con la (5.7.6a), la sua variazione con la temperatura si ottiene dalla (5.7.6b) e si può riscrivere come:

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi(T, P)}{\partial T} \right)_P = -\frac{h^R}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{\varphi(T_2, P)}{\varphi(T_1, P)} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{RT^2} [h(T, P) - h^{gi}(T)] dT. \quad (5.7.29)$$

Nelle **Tabelle B.18-21** e nelle **Figure B.2a - B.2c** sono rappresentate, in funzione delle coordinate ridotte, i coefficienti di fugacità $\varphi^{(0)}$ e $\varphi^{(1)}$ (ovviamente $\varphi^{(0)}$ è il coefficiente di fugacità φ per $z_C = 0.27$, cioè quando la correzione acentrica è nulla).

5.8 Effetto di Joule-Thomson.

Come esempio di applicazione di quanto detto nei paragrafi precedenti, si consideri l'effetto Joule-Thomson (detto anche Joule-Kelvin¹⁰) l'espansione stazionaria di un fluido attraverso una valvola di laminazione (*throttling valve*), cioè un elemento di condotto adiabatico nel quale un flusso di gas si espande liberamente, senza scambiare potenza con l'ambiente. Come sappiamo dalla (3.8.9), questo processo è isoentalpico. Inoltre, tenuto conto che da $dh = T ds + v dP$ si ha che

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_h = -\frac{v}{T} < 0.$$

Quindi, vediamo che, per una variazione di pressione finita e negativa, l'entropia del sistema virtuale associato, che in questo caso coincide con quella dell'apparecchiatura, aumenta e quindi il processo considerato è possibile e non reversibile.

Mentre per un gas ideale tale espansione è isoterma, per un gas reale si ha in generale una variazione di T con P ad h costante usa rappresentarsi tramite la pendenza,

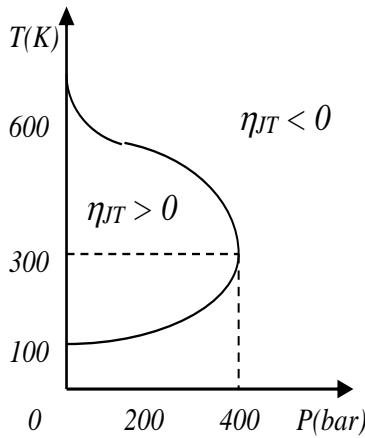


Figura 5.8.1 – Curva di inversione dell'azoto. Si noti che al di sopra di 126 K e 34 bar l'azoto è supercritico.

$$\eta_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h, \quad (5.8.1)$$

detto *coefficiente di Joule-Thomson*. Studiando il segno di η_{JT} nel piano (T,P) si individua una regione delimitata da una curva detta di inversione, nei punti interni della quale il coefficiente di Joule-Thomson è positivo, mentre in quelli esterni è negativo. Il bordo di questa regione è individuato dalla linea corrispondente alla condizione $(\partial T / \partial P)_h = 0$. Nella **Figura 5.8.1** è rappresentata la curva di inversione dell'azoto.

Dunque, per un processo di espansione continuo stazionario libero e adiabatico appartenente interamente al dominio in cui η_{JT} è positivo, si può affermare che la variazione di temperatura ΔT relativa al processo è negativa. La stessa variazione è positiva, se lo stesso processo è interamente rappresentabile nel dominio in cui η_{JT} è negativo. Nulla si può dire sul segno di ΔT se, nel corso del processo detto, η_{JT} cambia segno.

Il processo di laminazione basato sull'effetto di Joule-Thomson viene utilizzato per raffreddare i gas, spesso fino a liquefarli. Naturalmente, ciò richiede che il processo avvenga nella regione in cui η_{JT} è positivo e quindi la temperatura iniziale deve essere sempre minore della temperatura massima sulla curva di inversione. Per fissare gli ordini di grandezza, si tenga presente che a pressione ambiente tale temperatura è di 34K per l'elio, 202K per l'idrogeno e 625K per l'azoto. Ciò significa che qualsiasi tentativo di laminare l'elio a pressione e temperatura ambiente si concluderebbe con un aumento e non una diminuzione di temperatura, mentre la cosa è chiaramente fattibile per l'azoto.

Sostituendo i risultati della (5.6.18) nella (5.8.1) e applicando la (5.6.12) si ha:

¹⁰ Sir William Thomson fu nominato barone di Kelvin (Lord Kelvin) dalla regina Victoria nel 1866; il nome Kelvin è quello del fiumiciattolo che passava sotto il suo ufficio all'università di Glasgow, dove insegnò per più di 50 anni.

$$\eta_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -\frac{v(1-\beta T)}{c_p} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] = \frac{RT^2}{c_p P} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P. \quad (5.8.2)$$

Consideriamo ad esempio un gas descritto attraverso il fattore di compressibilità, $v = zRT/P$. Ora, si applichi a tale gas la (4.2.19), assumendo che il fattore di compressibilità sia proporzionale a P . Allora, il coefficiente di Joule-Thomson si scrive come:

$$\eta_{JT} = \frac{RT^2}{c_p P} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P = \frac{RT_C}{P_C c_p} \frac{T_r^2}{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r}, \text{ dove } \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = P_r \left(\frac{d\tilde{B}/dT_r}{T_r} - \frac{\tilde{B}}{T_r^2} \right) \quad (5.8.3)$$

Quindi, il punto di inversione corrisponde ad un cambio nella derivata del fattore di compressibilità in funzione della temperatura. Inoltre, come si è visto in precedenza, il secondo coefficiente del viriale \tilde{B} è una funzione crescente della temperatura, e quindi il primo termine al secondo membro dell'espressione vista sopra è positivo. A bassa temperatura, quando l'attrazione molecolare è dominante, \tilde{B} è negativo, e quindi η_{JT} è positivo, in quanto somma di due termini positivi. Tuttavia, se si sale a temperature più alte, quando la repulsione molecolare diventa dominante, \tilde{B} è positivo e η_{JT} può invertire di segno, diventando negativo. Quindi l'esistenza della curva di inversione riflette l'effetto contrastante di attrazione e repulsione molecolare. Qualitativamente, tutto ciò è in accordo con l'equazione di Van der Waals e con il risultato del problema **E4.03**, in cui si ricava il secondo coefficiente del viriale di un fluido di Van der Waals come $\tilde{B}(T_r) = \frac{P_C}{RT_C} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$. Dunque, al crescere del coefficiente b , cioè al crescere delle forze repulsive, cresce il volume occupato e dunque cresce η_{JT} , mentre al crescere del coefficiente a , cioè al crescere delle forze attrattive, decresce il volume occupato e dunque decresce η_{JT} .

Per un fluido di VdW, sostituendo \tilde{B} nella (5.8.3) otteniamo $\eta_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$, da cui ricaviamo la temperatura di inversione (cioè quella in corrispondenza della quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla) $T_{inv} = \frac{2a}{Rb}$, e sostituendovi le (4.2.6) otteniamo $T_{r,inv} = \frac{27}{4}$. Si noti che, quando si assume che il fattore di compressibilità è proporzionale a P , dalla (5.8.3) si vede che la curva di inversione non dipende da P e dunque si ottiene solo una temperatura.

Nell'esercizio E5.02 si descrive la laminazione del CO₂.

5.8.1 Laminazione di un gas di van der Waals.

In questo paragrafo si ricava l'espressione della temperatura di inversione in un processo di Joule-Thomson in funzione del volume e della pressione supponendo che al gas possa attribuirsi l'equazione volumetrica di Van der Waals (quella completa, non solo il primo termine nella espansione del viriale, come abbiamo fatto sopra).

La temperatura di inversione T_{inv} corrisponde a quella in corrispondenza della quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla. Dunque dalla (5.8.2), passando a coordinate ridotte, otteniamo:

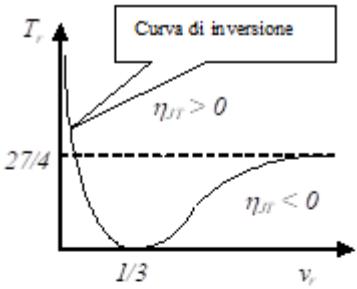


Figura 5.8.2.

$$\eta_{JT} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{T}{v} \Rightarrow \left(\frac{\partial T_r}{\partial v_r} \right)_{P_r} = \frac{T_r}{v_r}. \quad (5.8.4)$$

Facendo uso dell'equazione volumetrica di VdW (4.2.7), si ottiene:

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial T_r}{\partial v_r} \right)_{P_r} = \frac{3T_r}{3v_r - 1} - \frac{3(3v_r - 1)}{4v_r^3},$$

e quindi si ottiene la seguente curva, rappresentata in **figura 5.8.2**,

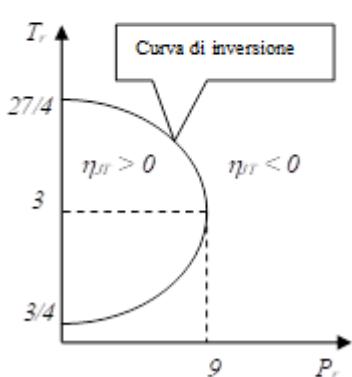


Figura 5.8.3

$$\eta_{JT} = 0 \Rightarrow T_{r,inv} = \frac{3}{4} \left(\frac{3v_r - 1}{v_r} \right)^2. \quad (5.8.5)$$

Sostituendo in questa espressione l'equazione volumetrica di VdW otteniamo:

$$T_{r,inv} = 3 \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{P_r}{9}} \right)^2. \quad (5.8.6)$$

Confrontando questa curva, rappresentata in **figura 5.8.3**, con quella sperimentale dell'azoto ($T_C = 126.2K$ e $P_C = 33.9$ bar) riportata in **figura 5.8.1**, vediamo che in questo caso la correlazione volumetrica di VdW dà luogo a risultati abbastanza soddisfacenti.

5.9 Proprietà termodinamiche di fluidi semplici.

5.9.1 Gas ideale monoatomico.

L'energia libera molare di Helmholtz di un gas ideale monoatomico, a meno di una costante (di natura quantistica) è uguale alla seguente espressione, che giustifichiamo più sotto:

$$a = -RT \left(\ln v + \frac{3}{2} \ln T + 1 \right). \quad (5.9.1)$$

Dunque otteniamo l'entropia molare

$$s = -(\partial a / \partial T)_v = R \left(\ln v + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right) \quad (5.9.2)$$

e l'energia interna molare

$$u = a + Ts = \frac{3}{2} RT. \quad (5.9.3)$$

Quest'ultima relazione è ben nota dal teorema di equipartizione e dunque giustifica l'espressione (5.9.1) di partenza. Inoltre troviamo l'equazione di stato:

$$P = -(\partial a / \partial v)_T = RT/v \quad (5.9.4)$$

l'entalpia molare

$$h = u + Pv = \frac{5}{2}RT \quad (5.9.5)$$

e l'energia libera molare di Gibbs

$$g = a + Pv = -RT \left(\ln v + \frac{3}{2} \ln T \right). \quad (5.9.6)$$

Da qui otteniamo i calori specifici, il coefficiente di espansione isobara e il coefficiente di compressibilità isotermica:

$$c_v = (\partial u / \partial T)_v = \frac{3}{2}R; \quad c_p = (\partial h / \partial T)_p = \frac{5}{2}R \quad (5.9.7a,b)$$

$$\beta = v^{-1} (\partial v / \partial T)_p = 1/T; \quad \kappa_T = -v^{-1} (\partial v / \partial P)_T = 1/P \quad (5.9.7c,d)$$

Naturalmente, si può esprimere u in funzione delle sue variabili canoniche s e v . Infatti, sostituendo $T = (\partial u / \partial s)_v$ in $u = (3/2)RT$, otteniamo: $u = \phi(v) \exp(2s/3R)$, dove ϕ è una funzione di v . Ora, imponendo che l'equazione di stato (4.6.1) sia soddisfatta, con $P = -(\partial u / \partial v)_s$, si ha $\phi(v) = k v^{-2/3}$, dove k è una costante. Dunque alla fine si ha:

$$u(s, v) = kv^{-2/3}e^{2s/3R}.$$

Con qualche passaggio, si trova anche:

$$h(s, P) = \frac{5}{3}kv^{-2/3}e^{2s/3R} = \left(\frac{5k^{3/5}}{3^{3/5}2^{2/5}} \right) P^{2/5} e^{3s/5R}.$$

Il gas ideale costituisce un'ottima approssimazione di gas reali a bassa pressione (o ad alto volume specifico), in cui i termini B/v , C/v^2 , ecc. nell'espansione del viriale sono trascurabili, come appare chiaramente in **fig. 4.2.2**.

5.9.2 Fluido monoatomico di Van der Waals.

Per fluidi monoatomici di Van der Waals l'energia interna molare viene modificata, rispetto al suo valore di gas ideale, dal potenziale dovuto alle forze attrattive intermolecolari, $\Delta u = -a/v$,

$$u = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{v}. \quad (5.9.8)$$

Queste forze sono conservative e dunque non influenzano direttamente l'entropia del sistema. L'energia libera molare di Helmholtz di un gas monoatomico di Van der Waals ha dunque, a meno di una costante (di natura quantistica), la seguente espressione:

$$a = -RT \left[\ln(v-b) + \frac{3}{2} \ln T + 1 \right] - \frac{a}{v}, \quad (5.9.9)$$

dove abbiamo considerato che, per fluidi di Van der Waals, il volume a disposizione del gas è $(v-b)$. Dunque otteniamo l'entropia molare (indipendente dalla costante a)

$$s = -(\partial a / \partial T)_v = R \left(\ln(v-b) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right) \quad (5.9.10)$$

e l'energia interna molare, $u = a + Ts$, che coincide con la (5.9.8). Inoltre troviamo l'equazione di stato di Van der Waals:

$$P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (5.9.11)$$

l'entalpia molare

$$h = u + Pv = \frac{5}{2} RT + RT \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{v}, \quad (5.9.12)$$

e l'energia libera molare di Gibbs,

$$g = a + Pv = -RT \left[\ln(v-b) + \frac{3}{2} \ln T \right] + RT \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{v}. \quad (5.9.13)$$

Si noti che al crescere di a la pressione decresce, mentre al crescere di b la pressione cresce. In particolare, in certe condizioni i due effetti si annullano; ciò accade quando la pressione del gas è uguale a quella del gas ideale. Imponendo che nella (5.9.11) $P = RT/v$, si ottiene la cosiddetta temperatura di Boyle, T_B ,

$$T_B = \frac{a}{bR} \left(1 - \frac{b}{v} \right). \quad (5.9.14)$$

Come visto nel Par. 4.2.2, utilizzando le variabili ridotte e considerando che

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad \text{e} \quad b = \frac{1}{3} v_c = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}. \quad (5.9.15a,b)$$

l'equazione di stato di Van der Waals diventa:

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}, \quad (5.9.16)$$

cioè,

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{3v_r}{3v_r - 1} - \frac{9}{8} \frac{1}{T_r v_r}, \quad \text{con} \quad z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (5.9.17)$$

Imponendo $z=1$ otteniamo la, cosiddetta, temperatura ridotta di Boyle, a cui un gas si comporta come un gas ideale,

$$T_{r,B} = \frac{9}{8} \left(3 - \frac{1}{v_r} \right). \quad (5.9.18)$$

Sostituendo le (5.9.15)-(5.9.17) nelle (5.9.8)-(5.9.13) otteniamo i potenziali termodinamici ridotti seguenti:

$$\frac{u}{P_c v_c} = 4T_r - \frac{3}{v_r}; \quad (5.9.19)$$

$$\frac{a}{RT_c} = -T_r \left[\ln(3v_r - 1) + \frac{3}{2} \ln T_r + 1 \right] - \frac{9}{8v_r}; \quad (5.9.20)$$

$$\frac{s}{R} = \ln(3v_r - 1) + \frac{3}{2} \ln T_r + \frac{5}{2}; \quad (5.9.21)$$

$$\frac{h}{P_c v_c} = 4T_r \frac{5v_r - 1}{3v_r - 1} - \frac{6}{v_r}; \quad (5.9.22)$$

$$\frac{g}{RT_c} = -T_r \left[\ln(3v_r - 1) + \frac{3}{2} \ln T_r \right] + \frac{T_r}{3v_r - 1} - \frac{9}{4v_r}. \quad (5.9.23)$$

Si noti che $u_c = P_c v_c$ e $h_c = 2P_c v_c$, mentre $a_c = -RT_c (\frac{17}{8} + \ln 2)$ e $g_c = -RT_c (\frac{7}{4} + \ln 2)$.

Dunque otteniamo:

$$c_v = (\partial u / \partial T)_v = \frac{3}{2} R; \quad (5.9.24)$$

$$\beta = \frac{1}{T_c v_r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r} \right)_{P_r} = \frac{1}{T_c v_r} \left(\frac{\partial T_r}{\partial v_r} \right)_{P_r}^{-1} = \frac{8}{3T_c} \frac{v_r^2}{2 - 3v_r + P_r v_r^3}; \quad (5.9.25)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{P_c v_r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial P_r} \right)_{T_r} = -\frac{1}{P_c v_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial v_r} \right)_{T_r}^{-1} = \frac{1}{6P_c} \frac{v_r^2 (3v_r - 1)^2}{4T_r v_r^3 - (3v_r - 1)^2} \quad (5.9.26)$$

Si noti che il coefficiente di espansione isobara e il coefficiente di compressibilità isotermica si possono anche esprimere in modo equivalente¹¹ utilizzando la (5.6.4), cioè:

$$\frac{\beta}{\kappa_T} = \frac{P_c}{T_c} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} = \frac{P_c}{T_c} \frac{8}{3v_r - 1}. \quad (5.9.27)$$

Dunque, dalla (5.6.7) otteniamo:

$$c_p = c_v + T_c v_c \frac{\beta^2 T_r v_r}{\kappa_T} = \frac{3}{2} R + R \frac{4T_r v_r^3}{4T_r v_r^3 - (3v_r - 1)^2} \quad (5.9.28)$$

Naturalmente, nel limite di gas ideale, cioè per $v_r \propto P_r^{-1} \gg 1$, ritroviamo i risultati del Par. 5.9.1; in particolare, $c_p = \frac{5}{2} R$. Inoltre, nel punto critico, si ha:

$$\lim_{T_r, P_r \rightarrow 1} \beta = \infty; \quad \lim_{T_r, P_r \rightarrow 1} \kappa_T = \infty; \quad \lim_{T_r, P_r \rightarrow 1} c_p = \infty, \quad (5.9.29)$$

mentre c_v resta costante.

Infine, dalla (5.7.24), (5.9.6) e (5.9.23), possiamo determinare il coefficiente di fugacità:

¹¹ Ad esempio, possiamo esprimere β in funzione di T_r e v_r .

$$\ln \varphi = \frac{g^R}{RT} = -\ln \left(\frac{3v_r - 1}{3v_r} \right) + \frac{1}{3v_r - 1} - \frac{9}{4v_r T_r}, \quad (5.7.24)$$

Nel limite $v_r \gg 1$ di gas ideale, si trova $\varphi = 1$, come previsto.

Le curve pseudo-critiche

Si tratta del luogo dei punti in cui, nella regione supercritica, c_p raggiunge un massimo; questa curva divide la zona supercritica in due regioni, l'una in cui il fluido si comporta come un liquido, l'altra in cui si comporta come un gas.

In realtà, ci sono 2 curve pseudo-critiche. La prima si ottiene imponendo che $(\partial c_p / \partial v_v)_{T_r} = 0$, ottenendo dalla (5.9.28): $v_r^{pc} = 1$. Dunque, questa curva pseudo-critica, detta anche curva isobara di flesso, nel piano $P-T$ è la seguente retta:

$$v_r^{pc} = 1 \Rightarrow P_r^{pc} = 4T_r - 3. \quad (5.9.30)$$

Possiamo ottenere lo stesso risultato a partire da $(\partial c_p / \partial P_v)_{T_r} = 0$, considerando che

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P_r} \right)_{T_r} = \left[\frac{\partial}{\partial P_r} \left(\frac{\partial h}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right]_{T_r} = \left[\frac{\partial}{\partial T_r} \left(\frac{\partial h}{\partial P_r} \right)_{T_r} \right]_{P_r} = \left[\frac{\partial}{\partial T_r} \left(v_r - T_r \left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right) \right]_{P_r} = -T_r \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial T_r^2} \right)_{P_r}$$

dalla (5.6.18) e poi imponendo che $(\partial^2 T_r / \partial v_r^2)_{P_r} = 0$ nell'equazione di stato (5.9.16). Si noti che c_p può raggiungere valori molto alti sulla curva pseudo-critica; infatti dalla (5.9.28) otteniamo, per $v_r=1$:

$$\frac{c_p^{pc} - c_v}{R} = \frac{T_r}{T_r - 1}. \quad (5.9.31)$$

Una seconda curva, detta curva di Widom, si ottiene imponendo $(\partial c_p / \partial T_v)_{P_r} = 0$, ma la sua espressione analitica è troppo complicata per essere inclusa in questo libro di testo.

Lettture aggiuntive.

- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.)*. Capitolo 5.
- J.M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (IV ed.)*. Capitolo 5.
- E.P. Gyftopoulos and G.P. Beretta, *Thermodynamics. Foundations and Applications*, MacMillan, New York (1991). Capitolo 4.

5.10 Problemi

E5.01 Si calcoli la variazione di entalpia e di entropia di una mole di vapore che passa da una condizione iniziale con $T_1 = 475^\circ\text{C}$ e $P_1 = 3400\text{kPa}$ ad una finale con $T_2 = 150^\circ\text{C}$ e $P_2 = 275\text{kPa}$ utilizzando a) l'equazione dei gas ideali; b) la correlazione generalizzata. Si confrontino i risultati con quelli sperimentali delle steam tables.

E5.02 Del diossido di carbonio viene laminato da $P_1 = 1500\text{kPa}$ e $T_1 = 30^\circ\text{C}$ fino a $P_2 = 100\text{kPa}$. Si trovi T_2 .

NOTA: In un sistema aperto nelle relazioni termodinamiche compare una altra variabile, il numero di moli N . Ad esempio, la variazione dell'energia interna U dipende anche dalla materia che entra o esce dal sistema, per cui $U = U(S, V, N)$ e

$$dU = TdS - PdV + \mu dN; \quad \mu = (\partial U / \partial N)_{S,V}.$$

da qui, definendo $A = U - TS$ e $G = U - TS + PV$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN; \quad dA = -SdT - PdV + \mu dN,$$

μ è il potenziale chimico, che per un sistema a singolo componente coincide con il potenziale di Gibbs molare, ovvero $G = \mu N$. Adesso definiamo il **potenziale di Landau**,

$$\Omega = A - G \quad (\text{nota che } \Omega = U - H)$$

Ovviamente,

$$\Omega = -PV.$$

Inoltre, $d\Omega = dA - \mu dN - Nd\mu = -SdT - PdV - Nd\mu$ e dunque: $N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$.

Nello stesso modo definisco:

$$\Phi = H - G \quad (\text{nota che } \Phi = U - A)$$

Ovviamente,

$$\Phi = TS.$$

Inoltre, $d\Phi = dH - \mu dN - Nd\mu = TdS + VdP - Nd\mu$ e dunque: $N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{S,P}$.

5.A Dimostrazione delle (5.3.5).

Si consideri la generica funzione di due variabili $z=z(x,y)$, rappresentata da una curva nello spazio x,y,z . Come è ben noto, l'incremento elementare dz di tale funzione ottenuto muovendosi dal punto (x,y) al punto $(x+dx,y+dy)$ si può scomporre in due parti, uno dovuto all'incremento dx ad y costante, l'altro dovuto a dy ad x costante. Si ottiene dunque,

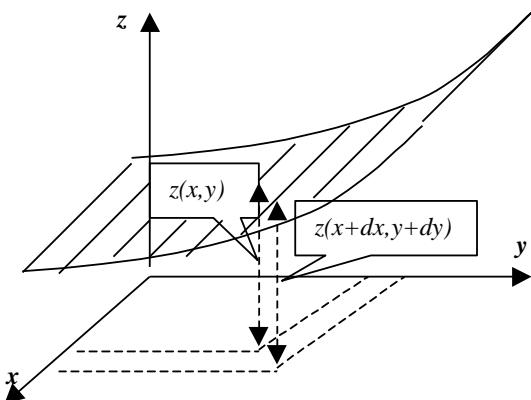


Figura A.1.1

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy .$$

Supponiamo di muoverci lungo una linea appartenente alla superficie $z=\text{costante}$. Su questa linea, gli incrementi dx e dy , indicati con $(dx)_z$ e $(dy)_z$, saranno allora legati tra loro dalla relazione,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y (dx)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x (dy)_z = 0 ,$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x .$$

Quindi otteniamo:

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1} . \quad (5.A.1)$$

Quest'ultima relazione¹² si è ottenuta banalmente considerando che

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \right]^{-1}} . \quad (5.A.2)$$

¹² Si noti che se tutte le derivate fossero state prese tenendo costante una quarta variabile w , avremmo ottenuto un risultato diverso e più "normale", $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_w \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_w = 1$.

Capitolo 6 Equilibrio alle Trasformazioni di Fase

6.1 Condizioni di stabilità e di equilibrio.

In base alla regola delle fasi di Gibbs, se la pressione è mantenuta costante, le trasformazioni di fase in sistemi ad un componente avvengono a temperatura costante. Sotto queste condizioni, si può fare quindi uso, per studiare queste trasformazioni, dei risultati che utilizzano la funzione potenziale energia libera G .

In particolare, la condizione di evoluzione spontanea è

$$dG < 0 \quad (6.1.1)$$

e la condizione necessaria d'equilibrio è

$$dG = 0. \quad (6.1.2)$$

Se si considera un processo di trasformazione di dN^α moli di α in dN^β moli di β in un sistema chiuso bifasico composto dalle fasi α e β con masse rispettive N^α ed N^β , si ottiene:

$$\begin{aligned} G = g^\alpha(T, P)N^\alpha + g^\beta(T, P)N^\beta \Rightarrow dG &= g^\alpha(T, P)dN^\alpha + g^\beta(T, P)dN^\beta \\ N^\alpha + N^\beta = \text{cost } t. \Rightarrow dN^\alpha &= -dN^\beta \end{aligned}$$

e quindi

$$\boxed{\begin{aligned} dG < 0 &\Rightarrow g^\beta > g^\alpha \text{ se } dN^\alpha > 0; g^\beta < g^\alpha \text{ se } dN^\alpha < 0 \\ dG = 0 &\Rightarrow g^\beta = g^\alpha \end{aligned}}$$

Questi risultati possono leggersi, rispettivamente:

- a) Affinché una trasformazione di fase isoterma isobara $\alpha \rightarrow \beta$ di un sistema a un componente possa avvenire, è necessario che si abbia

$$g^\alpha(T, P) > g^\beta(T, P), \quad (6.1.3)$$

cioè, fissate le condizioni (T, P) , è più stabile la fase con energia libera molare minore.

- b) Condizione necessaria di equilibrio a una trasformazione di fase isoterma isobara tra due fasi di un sistema a un componente è che

$$g^\alpha(T, P) = g^\beta(T, P). \quad (6.1.4)$$

Si conclude che nei sistemi a un componente, sotto i vincoli considerati, la funzione g , energia libera molare¹, **si comporta come potenziale rispetto alle trasformazioni di fase**, cioè dà un criterio per valutare la possibilità TD di trasformazione di una fase in un'altra, ovvero un criterio per valutare la stabilità reciproca di due fasi.

Si è già sottolineato che l'energia libera di Gibbs è di grande importanza perché le sue variabili *canoniche* sono temperatura e pressione, entrambe di facile misurazione. Inoltre, noto g , gli altri potenziali termodinamici si possono determinare facilmente, considerando che:

¹ Nel contesto degli equilibri tra fasi conviene esprimere le masse in unità molari e quindi le grandezze specifiche si intenderanno sempre riferite all'unità di massa molare e saranno denominate, pertanto, "molari".

$$d\left(\frac{g}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dg - \frac{g}{RT^2}dT = \frac{v}{RT}dP - \frac{h}{RT^2}dT, \quad (6.1.5)$$

dove abbiamo considerato che $dg = -sdT + vdP$ e $g = h - Ts$. Da qui vediamo che

$$\frac{v}{RT} = \left[\frac{\partial(g/RT)}{\partial P} \right]_T; \quad \frac{h}{RT} = -T \left[\frac{\partial(g/RT)}{\partial T} \right]_P. \quad (6.1.6)$$

Noti v ed h , è facile poi ricavare s , a e u come $s = (h-g)/T$, $a = g-Pv$ e $u = h-Pv$.

I risultati ottenuti sono generalizzabili a sistemi con un componente e più di due fasi.

6.2 Regola delle fasi per sistemi ad un componente.

Consideriamo un generico sistema eterogeneo a un componente, in condizioni di equilibrio, composto di F fasi. E' di interesse, in molti problemi, conoscere il numero di gradi di libertà di tale sistema, cioè il numero di variabili **intensive** del sistema che si possono variare indipendentemente, in misura finita, senza alterare il numero e la natura delle fasi presenti all'equilibrio, ovvero il numero di parametri intensivi indipendenti che si possono fissare ad arbitrio per individuare univocamente uno stato di equilibrio del sistema che rispetti il numero e la natura delle fasi ritenute presenti all'equilibrio. Tale numero è detto **varianza** del sistema ed è indicato con V . Si dimostra che, per i sistemi detti, tale varianza è

$$V = 3 - F. \quad (6.2.1)$$

Per dimostrarlo, supponiamo di avere un sistema ad un componente, composto di F fasi α_i ($i=1,2,\dots,F$) in equilibrio reciproco. Lo stato TD intensivo di ogni fase, potendosi ogni fase immaginare come un sistema semplice a un componente, è individuabile tramite due opportune variabili intensive indipendenti, ad esempio T e P . Si hanno quindi in totale $2F$ variabili intensive indipendenti. D'altra parte, sussistono le $3(F-1)$ condizioni necessarie ed indipendenti di equilibrio:

- $T(\alpha_1) = T(\alpha_2) = \dots = T(\alpha_F)$ (equilibrio termico, $F-1$ equazioni)
- $P(\alpha_1) = P(\alpha_2) = \dots = P(\alpha_F)$ (equilibrio meccanico, $F-1$ equazioni)
- $g(\alpha_1) = g(\alpha_2) = \dots = g(\alpha_F)$ (equilibrio alle trasformazioni di fase, $F-1$ equazioni)

Se si osserva che, essendo $g(\alpha_i) = f[T(\alpha_i), P(\alpha_i)]$, ($i=1, 2, \dots, F$), tutte le condizioni scritte possono riferirsi in definitiva alle variabili intensive T e P e si può concludere che il numero di variabili intensive indipendenti è:

$$V = \begin{pmatrix} \text{totale variabili} \\ \text{intensive} \\ \text{indipendenti} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{vincoli} \\ \text{indipendenti} \\ \text{tra loro} \end{pmatrix} = 2F - 3(F-1) = 3 - F (\geq 0)$$

Più semplicemente, considerando che, in condizioni di equilibrio termico e meccanico, T e P sono uniformi, mentre la condizione di equilibrio alle trasformazioni di fase si traduce in $(F-1)$ vincoli, vediamo che $V = 2 - (F-1) = 3 - F$.

6.3 Fugacità di fasi non gassose.

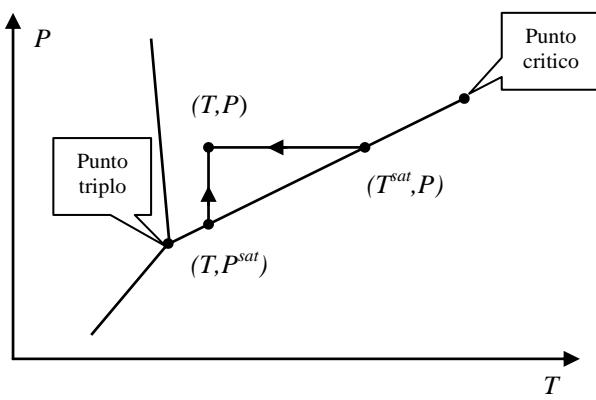


Figura 6.3.1 - Modo isotermo e modo isobaro per la valutazione della $f^\alpha(T,P)$, partendo dal valore dalla fugacità sulla linea di equilibrio liquido - vapore

Per estendere la definizione della fugacità a fasi liquide e solide del generico componente puro e valutare la fugacità stessa di tali fasi, occorre considerare anche per queste fasi (in questo contesto indicate con α) la relazione (5.7.20),

$$\frac{f^\alpha(T, P_2)}{f^\alpha(T, P_1)} = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} v^\alpha(T, P) dP \right]. \quad (6.3.1)$$

Occorre poi osservare che, nei punti di equilibrio $[T, P^{\text{sat}}(T)]$ della fase α con la fase gassosa (indicata con l'indice “g”),² si ha:

$$g^\alpha(T, P^{\text{sat}}) = g^g(T, P^{\text{sat}}) \Rightarrow f^\alpha(T, P^{\text{sat}}) = f^g(T, P^{\text{sat}}), \quad (6.3.2)$$

E, infine, occorre definire i modi di variazione della f^α con P e T in base alle (5.7.6) e (5.7.29):

$$\left(\frac{\partial \ln f^\alpha(T, P)}{\partial P} \right)_T = \frac{v^\alpha(T, P)}{RT}; \quad (6.3.3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f^\alpha(T, P)}{\partial T} \right)_P = -\frac{h^\alpha(T, P)}{RT^2}. \quad (6.3.4)$$

Ad esempio se α è la fase liquida (“l”) di un sistema a un componente e se si vuole valutare la sua fugacità in un punto (T, P) , i due procedimenti possibili sono quelli indicati in **figura 6.3.1** e riportati nel seguito: si sceglierà quello per il quale si dispone dei dati necessari e la procedura risulta la più semplice. Se si possono eseguire entrambi i procedimenti, i risultati devono ovviamente coincidere nell'ambito delle approssimazioni di calcolo.

- **Procedimento isotermo**

Dalla (6.3.1), (6.3.2) e (6.3.3), ponendo $P_1 = P^{\text{sat}}$ e $P_2 = P$, si ottiene:

$$f^l(T, P) = f^l(T, P^{\text{sat}}) \Phi = f^g(T, P^{\text{sat}}) \Phi, \quad (6.3.5)$$

con $f^g(T, P^{\text{sat}}) = P^{\text{sat}} \varphi(T, P^{\text{sat}}(T))$, e avendo definito la grandezza adimensionale,

$$\Phi = \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P^{\text{sat}}}^P v^l dP \right) \quad (6.3.6a)$$

che è il cosiddetto *fattore di correzione di Poynting*, il quale, considerando incomprimibile il liquido (e quindi si può ritenere $v^l = \text{costante}$), si semplifica nei termini

² Gli stati di equilibrio presentano 1 grado di libertà e quindi si possono indicare come $[T, P^{\text{sat}}(T)]$ oppure come $[T^{\text{sat}}(P), P]$.

$$\Phi = \exp\left(\frac{v^l(P - P^{sat})}{RT}\right). \quad (6.3.6b)$$

- Procedimento isobaro:**

Integrando la (6.3.4) tra $T_1 = T^{sat}$ e $T_2 = T$, si ottiene:

$$f^l(T, P) = f^g(T^{sat}, P) \exp\left(-\int_{T^{sat}}^T \frac{h^l(T, P) - h^*(T)}{RT^2} dT\right). \quad (6.3.7)$$

6.3.1 Proprietà termodinamiche di liquidi e solidi incomprimibili.

Per pressioni non troppo alte, $v^l(P - P^{sat}) \approx v^l P \ll RT$, e dunque il fattore di Poynting (6.3.6) è molto vicino ad uno, cioè $\Phi \approx 1$, così che la (6.3.5) si può scrivere:

$$f^l(T, P) \approx f^g(T, P^{sat}) = \varphi^g(T, P^{sat}) P^{sat}. \quad (6.3.8)$$

Infine, se il vapore si può considerare come un gas ideale, questa espressione si semplifica ulteriormente a

$$f^l(T, P) \approx f^{gi}(T, P^{sat}) = P^{sat}(T). \quad (6.3.9)$$

Dunque, in prima approssimazione, le proprietà termodinamiche di liquidi (e solidi) a comportamento incomprimibile dipendono soltanto da T , e dunque coincidono con i loro valori relativi al liquido saturo alla stessa temperatura. Inoltre, poiché per v costante il calore specifico a volume costante è uguale al calore specifico a pressione costante, l'entalpia molare di un liquido coincide con la sua energia interna molare. Dunque possiamo ritener che per sostanze incomprimibili (cioè per stati termodinamici non troppo vicini al punto critico) si ha:

$$u^l(T, P) \approx h^l(T, P) \approx h^{l,sat}(T) = h^{g,sat}(T) - \Delta h^{lg}(T), \quad (6.3.10)$$

$$s^l(T, P) \approx s^{l,sat}(T) = s^{g,sat}(T) - \frac{1}{T} \Delta h^{lg}(T), \quad (6.3.11)$$

$$v^l(T, P) \approx v^{l,sat}(T) = v^{g,sat}(T) - \Delta v^{lg}(T), \quad (6.3.12)$$

$$g^l(T, P) \approx g^{l,sat}(T) = g^{g,sat}(T), \quad (6.3.13)$$

$$a^l(T, P) \approx a^{l,sat}(T) = a^{g,sat}(T), \quad (6.3.14)$$

dove Δh^{lg} , $\Delta s^{lg} = \Delta h^{lg}/T$ e Δv^{lg} indicano le variazioni di entalpia, entropia e volume molari relativi ad un processo di evaporazione che avviene a temperatura T e alla pressione $P^{sat}(T)$ corrispondente. Si noti che Δh^{lg} è il calore di evaporazione (cioè la quantità di calore necessaria per far evaporare una mole di liquido), mentre, come visto, $\Delta v^{lg} \approx v^g$. Infine, la (6.3.13) e la (6.3.14) sono dirette conseguenze della (6.3.9), oppure si derivano dalle relazioni $g = h - Ts$ e $a = u - Ts$.

6.4 Tensione di vapore.

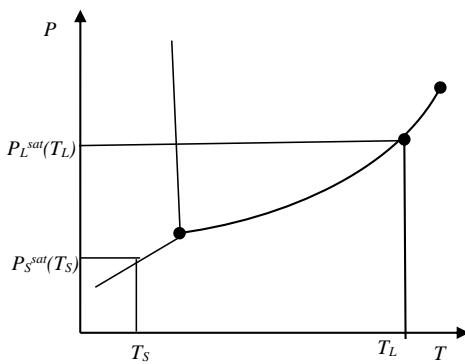


Figura 6.4.1 - Lettura della tensione di vapore della fase solida e della fase liquida di un componente puro, a due generiche temperature, nel diagramma (T,P) . Le linee di equilibrio sono qui rappresentate come delle rette per comodità; in realtà, non lo sono affatto.

condensate (per lo più liquide), rimandando al manuale dei dati per la lettura dei parametri delle ultime tre di tali correlazioni.

- **Correlazione di Clausius-Clapeyron.**

La correlazione di **Clausius-Clapeyron**, che deriva dall'omonima equazione ricavata nel paragrafo successivo, è la più semplice correlazione di tensione di vapore⁴, contiene due parametri tipici della fase condensata considerata e bisogna limitarne l'uso a piccoli intervalli di temperatura. Essa ha la forma:

$$P^{sat}(T) = \exp\left[A - \frac{B}{T}\right] \quad \text{ovvero} \quad \ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}, \quad (6.4.1a,b)$$

ed è invertibile rispetto a T come:

$$T = \frac{B}{A - \ln P^{sat}}. \quad (6.4.2)$$

La (6.4.1b) suggerisce, tra le altre cose, che il piano TD più adeguato per tentare di correlare dati sperimentali di tensione di vapore è il piano $(1/T, \ln P^{sat})$: in tale piano, infatti, l'equazione detta è rappresentata da una retta e i punti sperimentali di tensione di vapore, pur se non rappresentabili da una tale retta, non se ne discosteranno molto.

- **Correlazione di Antoine.**

La correlazione di **Antoine** è una evoluzione della correlazione precedente, contiene 3 parametri tipici della fase condensata che si considera ed ha la forma:

$$P^{sat}(T) = \exp\left[A - \frac{B}{T + C}\right] \quad \text{ovvero} \quad \ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}. \quad (6.4.3)$$

³ Sono sinonimi i termini: *pressione di vapore*, *pressione di saturazione*, *pressione di equilibrio*.

⁴ Questo implica che **non** è lecito usare funzioni più semplici per correlare P^{sat} con T .

Essa è invertibile rispetto a T come

$$T = \frac{B}{A - \ln P^{sat}} - C. \quad (6.4.4)$$

- **Correlazione di Wagner.**

La correlazione di **Wagner** contiene 4 parametri tipici della fase condensata che si considera, oltre alla pressione critica e alla temperatura critica della stessa fase ed ha la forma:

$$\ln \frac{P^{sat}}{P_c} = \frac{1}{1-X} (AX + BX^{3/2} + CX^3 + DX^6); \quad X \equiv 1 - \frac{T}{T_c}. \quad (6.4.5)$$

- **Correlazione di Frost, Kalkwarf e Thodos.**

La correlazione di **Frost, Kalkwarf e Thodos** contiene 4 parametri tipici della fase condensata che si considera e ha la forma:

$$\ln P^{sat}(T) = A - \frac{B}{T} + C \ln T + D \frac{P^{sat}(T)}{T^2}, \quad (6.4.6)$$

con P^{sat} da determinarsi per via iterativa.

Per tutte queste correlazioni, nei manuali dei dati, vengono indicati, oltre ai coefficienti tipici, le unità di misura da usarsi per P e T e gli estremi di validità (T_{min} e T_{max}).

Si riportano inoltre nell'Appendice B la **Tabella B.22** con le costanti A , B e C della correlazione di Antoine e la **Tabella B.04** con le entalpie di vaporizzazione per i composti più comuni.

6.5 Equazione di Clapeyron.

L'equazione di Clapeyron stabilisce una relazione differenziale tra le grandezze calorimetriche e volumetriche di due fasi α e β in equilibrio in un sistema ad un componente. Dunque, in **Figura 6.4.1**, essa è verificata in tutti i punti delle curve di coesistenza liquido-vapore, solido-vapore e solido-liquido.

Per dimostrarla, si considerino due punti (T, P) e $(T+dT, P+dP)$ entrambi appartenenti alla linea di equilibrio $\alpha\beta$ considerata, e si scriva in essi la condizione di equilibrio,

$$\begin{aligned} g^\alpha(T, P) &= g^\beta(T, P); \\ g^\alpha(T + dT, P + dP) &= g^\beta(T + dT, P + dP). \end{aligned}$$

Esprimendo nei termini soliti le variazioni dell'energia libera molare di ciascuna delle fasi con T e P si ha:

$$g(T + dT, P + dP) = g(T, P) + \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP = g(T, P) - s(T, P) dT + v(T, P) dP,$$

valida sia per la fase α che per la fase β . Ne consegue:

$$-s^\alpha(T, P)dT + v^\alpha(T, P)dP = -s^\beta(T, P)dT + v^\beta(T, P)dP,$$

e quindi, avendosi, in trasformazioni di equilibrio isobare isoterme di un sistema ad un componente $\Delta s = \Delta h/T$ (infatti, $dh = T ds + v dP$, con P costante), otteniamo l'*equazione di Clapeyron*,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{sat} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{h^\beta - h^\alpha}{T(v^\beta - v^\alpha)}. \quad (6.5.1)$$

Dalla (6.5.1) vediamo che, nel caso di equilibrio tra una fase vapore ($\beta = g$) e una fase condensata α , poiché $v^g > v^\alpha$, la curva $P^{sat}(T)$ risulta sempre monotona crescente. Invece, la curva di equilibrio solido-liquido, sebbene in genere crescente, può anche essere a derivata negativa, come nel caso dell'acqua (e del bismuto), quando il volume del solido risulta maggiore di quello del liquido.

Nel caso di equilibrio tra una fase vapore (g) e una fase condensata α , con $v^g = zRT/P \gg v^\alpha$, si ottiene:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{sat} = \frac{h^g - h^\alpha}{Tv^g} = \frac{h^g - h^\alpha}{T(zRT/P)},$$

e quindi⁵

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)^{sat} = \frac{h^g - h^\alpha}{zRT^2}. \quad (6.5.2)$$

Se, inoltre, $z=1$, cioè $v^g = RT/P$, si ottiene l'*equazione di Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h^{\alpha g}}{R} \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta h^{\alpha g}}{RT^2}, \quad (6.5.3)$$

dove $\Delta h^{\alpha g} = (h^g - h^\alpha)$. Lontano dal punto critico, cioè per $T_r \ll 1$, si può ritenere sia $\Delta h^{\alpha g}$ sia pressoché costante⁶; in queste condizioni, la relazione (6.6.3) può integrarsi nei termini:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{sat} = \frac{\Delta h^{\alpha g}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (6.5.4)$$

con l'evidenziazione di un legame lineare tra ($\ln P^{sat}$) e ($1/T$) o, se si vuole, di una relazione *fortemente non lineare* tra P^{sat} e T .

Si osservi come la relazione (6.5.4) sia equivalente alla (6.4.1), cioè $\ln P^{sat}(T) = A - B/T$, e possa essere usata come funzione di prima approssimazione (viste le ipotesi piuttosto forti che ne sono alla base) per la correlazione di dati di tensione di vapore.

⁵ Anche qui, come nel caso della fugacità, per ragioni di correttezza dimensionale, si dovrebbe scrivere $d\ln(P/P_0)$ anzichè $d\ln P$. Ma anche qui, per integrazione definita, la scorrettezza scompare, considerando che $d\ln P = dP/P$.

⁶ Ovviamente, al punto critico l'entalpia di vaporizzazione è nulla, cioè $\Delta h^{\alpha g} = 0$.

Se nella (6.5.4) si pone $T_1 = T_C$, $P_1 = P_C$, $T_2 = T$ e $P_2 = P$, si ottiene: $\ln P_r^{sat} = \tilde{B}(1 - 1/T_r)$, con $\tilde{B} = \Delta h_v / (RT_C)$. Considerando poi la definizione (4.2.14) del fattore acentrico, $\omega = -1 - 2.3 \ln P_r^{sat}$ per $T_r = 0.7$, si ottiene: $\tilde{B} = 5.4(1 + \omega)$ e, infine, la seguente semplice espressione per la curva di saturazione,

$$\ln P_r^{sat} \cong 5.4(1 + \omega) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right). \quad (6.5.5)$$

Questa espressione è equivalente alla (6.5.1), cioè alla $\ln P^{sat}(T) = A - B/T$, dove $A = 5.4(1 + \omega) - \ln P_C$ e $B = 5.4(1 + \omega)T_C$.

Processi di riscaldamento di un sistema *LV* ad un componente.

Può essere d'interesse, in alcuni problemi reali, valutare la variazione, $(dv/dT)^{sat}$, del volume di un vapore in funzione della sua temperatura in un processo in cui il vapore viene mantenuto in equilibrio con il liquido. Ritenendo che $v^{sat} = v^{sat}(T, P^{sat}(T))$, si può scrivere:

$$dv^{sat} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP^{sat},$$

e quindi:

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)^{sat} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{dP}{dT} \right)^{sat}. \quad (6.5.6)$$

Si vede che, se aumentiamo la temperatura spostandoci lungo la curva di saturazione, da un lato il volume del vapore tende ad aumentare per effetto dell'aumento della temperatura, ma dall'altro tende a diminuire, a causa del simultaneo aumento della pressione. In particolare, se si può ritenere che il vapore sia un gas ideale (e quindi $v = RT/P$), sostituendo la (6.5.6) nella (6.5.6) si ottiene:

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)^{sat} = \frac{R}{P} \left(1 - \frac{\Delta h^{\alpha g}}{RT} \right). \quad (6.5.7)$$

Da qui vediamo che per basse temperature, $T < \Delta h^{\alpha g} / R$, si ha $(dv/dT)^{sat} < 0$, cioè il volume molare del vapore in equilibrio col liquido diminuisce all'aumentare della temperatura. L'individuazione di tale temperatura di inversione, tuttavia, non è immediata, dato che $\Delta h^{\alpha g}$ è a sua volta una funzione di T .

Usando lo stesso metodo e le stesse ipotesi, possiamo determinare l'andamento del calore specifico del vapore lungo la curva di saturazione, cioè l'andamento del calore specifico del vapore in equilibrio col liquido. Trattandosi di un processo di equilibrio, si può scrivere: $dq^{sat} = T ds^{sat}$, e quindi

$$c^{sat} = \frac{dq^{sat}}{dT} = T \left(\frac{ds}{dT} \right)^{sat}. \quad (6.5.8)$$

D'altra parte, ritenendo che $s^{sat} = s^{sat}(T, P^{sat}(T))$, si può scrivere:

$$ds^{sat} = \left(\frac{ds}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{ds}{dP} \right)_T dP^{sat},$$

e quindi si ottiene,

$$c^{sat} = T \left(\frac{ds}{dT} \right)^{sat} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \left(\frac{dP}{dT} \right)^{sat} = c_P - \frac{\Delta h^{\alpha g}}{T}. \quad (6.5.9)$$

dove abbiamo sostituito l'equazione di Clausius-Clapeyron (6.5.3) e abbiamo applicato la quarta equazione di Maxwell (5.3.4), che per un gas ideale diventa: $(\partial s / \partial P)_T = -(\partial v / \partial T)_P = -R/P$. Si conclude che per temperature $T < \Delta h^{\alpha g} / c_P$, c^{sat} è negativo, cioè asportando calore dal vapore la temperatura del vapore può aumentare, purché il vapore venga mantenuto in equilibrio col liquido. Anche in questo caso, l'individuazione di tale temperatura di inversione non è immediata, dato che $\Delta h^{\alpha g}$ e c_P sono a loro volta funzioni di T .

6.6 Valutazione delle entalpie di vaporizzazione.

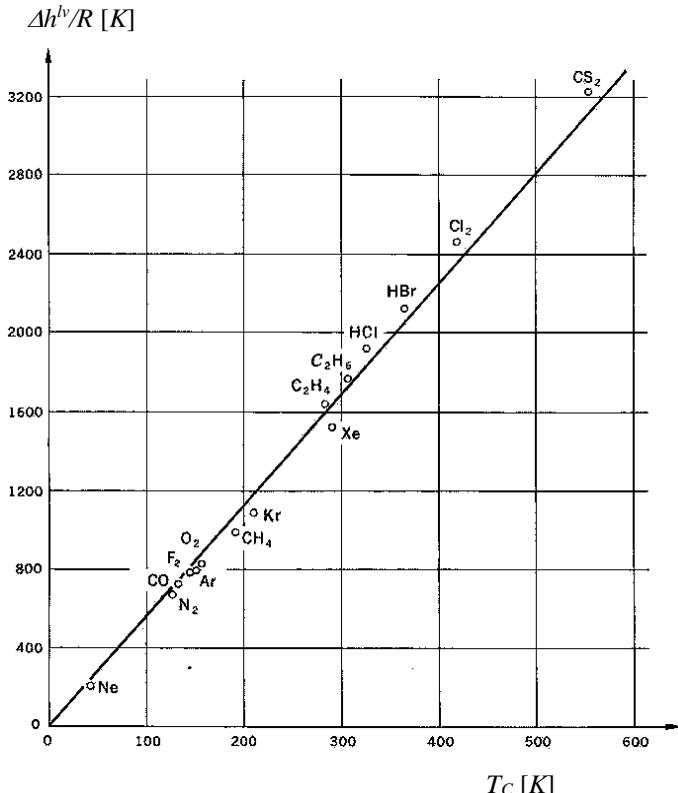


Figura 6.6.1 – Enalpia di vaporizzazione in funzione della temperatura critica per alcuni componenti non polari ($\omega=0$). La retta ha pendenza 5.6.

La conoscenza di ottime correlazioni per la tensione di vapore $P^{sat}(T)$ e la relazione (6.5.1),

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)^{sat} = \frac{h^g - h^\alpha}{T(v^g - v^\alpha)} \equiv \frac{\Delta h^{\alpha g}}{T \Delta v^{\alpha g}}, \quad (6.6.1)$$

dove α si riferisce alla fase condensata, liquida o solida, a seconda dell'equilibrio considerato e g alla fase gassosa, permettono una buona previsione della entalpia di vaporizzazione $\Delta h^{\alpha g} = h^g - h^\alpha$ a una generica temperatura T , nota che sia una correlazione di tensione di vapore e due adeguate correlazioni volumetriche v^α e v^g . Tale ultima richiesta si può semplificare ritenendo $v^\alpha \ll v^g$, e quindi richiedendo la sola v^g o, addirittura, ritenendo $v^g = RT/P$.

La funzione $\Delta h^{\alpha g}(T)$, nei vari casi detti, può scriversi, rispettivamente, come

$$\Delta h^{\alpha g} = T \Delta v^{\alpha g} \left(\frac{dP}{dT} \right)^{sat} \xrightarrow{v^g > v^\alpha} T v^g \left(\frac{dP}{dT} \right)^{sat} \xrightarrow{v^g = RT/P} R T^2 \frac{d \ln P^{sat}}{dT} \left(= -R \frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)} \right), \quad (6.6.2)$$

Nell'ultimo (e più semplice) caso si vede che l'entalpia di vaporizzazione (divisa per $-R$) coincide con il coefficiente angolare della curva $\ln P^{sat} - (1/T)$, valutato alla temperatura di interesse. Ad esempio, se si applica la (6.5.5), a sua volta fondata sulla legge degli stati corrispondenti, all'ultima

delle relazioni (6.6.2), si ottiene che l'entalpia di vaporizzazione media (e quindi di prima approssimazione) per varie specie chimiche può esprimersi tramite i parametri ω e T_C nei termini,

$$\Delta h^{lv} = 5.4(1 + \omega)RT_C. \quad (6.6.3)$$

Nella **Figura 6.6.1** sono riportati i dati sperimentali per un insieme di specie chimiche non polari, da cui si desume che la relazione (6.6.3) è in ottimo accordo (considerate tutte le ipotesi semplificative fatte) con i dati sperimentali, come appare dal fatto che il coefficiente angolare della retta è uguale a 5.6, invece che 5.4.

Per un gruppo di sostanze non polari si osserva⁷ che il rapporto tra temperatura di ebollizione normale (cioè con $P_{est} = 1 \text{ atm}$) e temperatura critica è uguale circa a 0.6, cioè $T_b \approx 0.6 T_C$. Dunque, la (6.6.3) con $\omega=0$, si può riscrivere, ottenendo: $\Delta h^{lv}/RT_b = K_{Tr}$ dove $K_{Tr} \approx 10.5$ è la costante di Trouton⁸. La regola di Trouton si può anche formulare come segue: $\Delta s^{lv} = \Delta h^{lv}/T_b = RK_{Tr} \approx 87 \div 88 \text{ J/Kmol}$.

Rinviamo il lettore, per una più ampia informazione a riguardo, ai testi specializzati, si propone la **Tabella B.4** dei Δh^{lg} e dei Δh^{sg} di diverse specie chimiche inorganiche a una certa temperatura e pressione.

6.7 Teoria di Van der Waals delle transizioni di fase

Come si è visto nel **Capitolo 3**, nel diagramma $P-T$ la curva di equilibrio liquido-vapore si arresta in un certo punto, detto **punto critico**, caratterizzato da una temperatura critica T_C e da una pressione critica P_C . A temperature $T > T_C$ e pressioni $P > P_C$ non esistono più differenze tra le due fasi L e V e quindi non si può nemmeno più parlare di due fasi diverse. Inoltre, come si vede nel diagramma $P-v$, nell'avvicinarci al punto critico la differenza tra i volumi molari (e di tutte le altre grandezze molari) delle due fasi diminuisce, fino ad annullarsi nel punto critico. Ha senso studiare analiticamente i modi di questo "avvicinamento". Si osserva innanzitutto che in un intorno infinitesimo del punto critico (dove, come si è detto, $v^G = v^L$), v^G e v^L differiscono di una quantità infinitesima, δv . Si può scrivere allora che, in tale intorno, $v^G = v^L + \delta v$. Essendo le due fasi in equilibrio, la T e la P saranno uguali per le due fasi e si potrà quindi scrivere,

$$P(T, v^G) = P(T, v^L + \delta v) = P(T, v^L) + \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T (\delta v)^2 + \dots \quad (6.7.1)$$

dove $P(T, v^G) = P(T, v^L)$. Dividendo per δv e facendo tendere δv a 0, otteniamo che al punto critico deve valere l'eguaglianza:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \text{cioè} \quad \kappa \rightarrow \infty. \quad (6.7.2)$$

⁷ Si tratta della cosiddetta *regola di Goldburg*, formulata empiricamente nel 1890.

⁸ Si ringrazia il compianto Prof. Gianfranco Nencetti, per aver ricordato agli autori l'esistenza di questa regola, che Frederick T. Trouton formulò empiricamente nel 1884. Va comunque sottolineato che per liquidi polari la costante di Trouton assume valori diversi da 10.5; ad esempio, nel caso di acqua o alcol a basso peso molecolare $K_{Tr} \approx 13$, mentre per l'elio $K_{Tr} \approx 3$.

Si noti che questa condizione è il caso limite della relazione $(\partial P/\partial v)_T \leq 0$, espressione di stabilità interna dei sistemi a un componente. Come abbiamo visto nel **Capitolo 5**, nelle vicinanze del punto di equilibrio si ha $\delta u - T\delta s + P\delta v = \delta a + P\delta v > 0$; da qui, sviluppando δa in serie di potenze di δv a T costante, si ha

$$\delta a = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T (\delta v) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \right)_T (\delta v)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 a}{\partial v^3} \right)_T (\delta v)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 a}{\partial v^4} \right)_T (\delta v)^4 + \dots \quad (6.7.3)$$

Ora, tenendo conto che $(\partial a/\partial v)_T = -P$ e che nel punto critico $(\partial P/\partial v)_T = (\partial^2 a/\partial v^2)_T = 0$, otteniamo:

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} (\delta v)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3} \right)_{T_c} (\delta v)^4 + \dots < 0. \quad (6.7.4)$$

Poiché questa diseguaglianza deve essere valida per qualsiasi valore (purché piccolo) di δv (sia positivo che negativo), otteniamo:

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3} \right)_{T_c} < 0.} \quad (6.7.5)$$

Come si è visto nel **Capitolo 4**, in base al **Principio degli Stati Corrispondenti**, imponendo che il punto critico sia un punto di flesso orizzontale, qualsiasi equazione di stato a due parametri indipendenti si può scrivere in funzione delle grandezze ridotte P_r , v_r e T_r . Ad esempio, l'equazione di Van der Waals diventa [vedi l'equazione (4.2.7)]:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r; \quad P_r = \frac{P}{P_c}; \quad v_r = \frac{v}{v_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}. \quad (6.7.6)$$

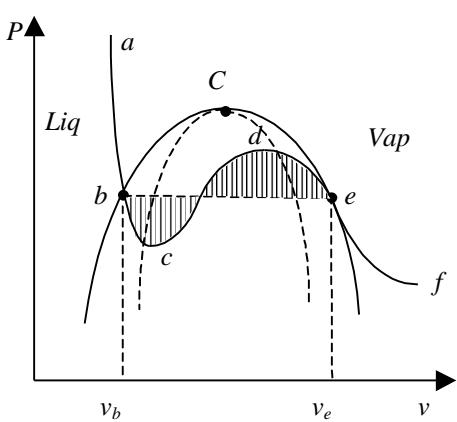


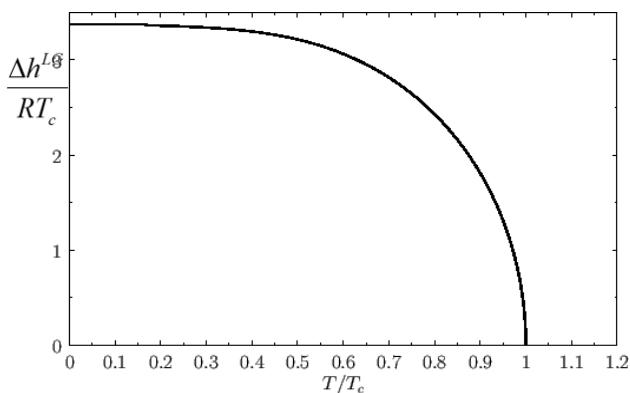
Figura 6.7.1

Questa equazione rappresenta una famiglia di curve isoterme nel piano $P_r - v_r$. Come ci aspettiamo, per $T_r > 1$, le isoterme sono curve monotone decrescenti, in accordo con la condizione di stabilità $(\partial P/\partial v)_T < 0$. Dunque, ad ogni valore di P corrisponde un solo valore di v fisicamente significativo. Per $T_r < 1$, invece, ogni isoterma ha un punto di massimo ed uno di minimo, tra i quali è compreso un intervallo di instabilità, dove $(\partial P/\partial v)_T > 0$, corrispondente alla regione bifase.

La transizione di fase all'equilibrio, essendo un processo isotermo e isobaro (come conseguenza della regola delle fasi), si rappresenta con un segmento di retta orizzontale. La pressione corrispondente (cioè l'ordinata in figura 6.7.1) è la pressione di saturazione P^{sat} a quella temperatura e si determina facilmente dalla condizione di equilibrio che stabilisce l'egualianza tra le energie libere molari delle due fasi,

$$\boxed{g^G - g^L = \int_b^e dg \Big|_T = 0 \Rightarrow \int_b^e v dP \Big|_T = [vP]_b^e - \int_b^e P dv \Big|_T = 0}, \quad (6.7.7)$$

dove il pedice T indica che la trasformazione è isoterma e i punti b ed e corrispondono alle condizioni di saturazione del liquido e del vapore a quella temperatura, rispettivamente, caratterizzati dai volumi specifici v_{sat}^L e v_{sat}^G . Poiché la transizione di fase ha luogo a pressione costante, cioè $P_b = P_e$, dal punto di vista geometrico, la condizione (6.7.7) stabilisce l'egualianza delle aree tratteggiate nella **figura 6.7.1 (regola di Maxwell)**.



Ripetendo questo calcolo a diverse temperature, si ottiene la curva $P^{sat}-T$. In particolare, dall'equazione di Clapeyron (6.5.1), conoscendo l'entalpia di evaporazione (e l'equazione di stato), possiamo determinare $(dP/dT)^{sat}$. Viceversa, dalla (5.9.21), si trova che l'entalpia di evaporazione è uguale a

$$\frac{\Delta h^{LG}}{RT_c} = \frac{T(s^G - s^L)}{RT_c} = T_r \ln \left(\frac{v_r^G - \frac{1}{3}}{v_r^L - \frac{1}{3}} \right), \quad (6.7.8)$$

il cui andamento è qui rappresentato in funzione di T/T_c . Si noti che l'entalpia di evaporazione si annulla nel punto critico.

Le quantità relative delle due fasi si possono determinare applicando un bilancio di materia che dà luogo alla cosiddetta regola della leva (4.1.4). Infatti, supponendo di avere 1 mole di una miscela di volume v , composta da x^α moli della fase $\alpha=G$ e x^β moli della fase $\beta=L$, si trova banalmente che

$$v = x^\alpha v^\alpha + x^\beta v^\beta = (x^\alpha + x^\beta)v,$$

dove abbiamo considerato che $x^\alpha + x^\beta = 1$, da cui,

$$\frac{x^\alpha}{x^\beta} = \frac{v^\beta - v}{v - v^\alpha}, \quad (6.7.9)$$

che è la cosiddetta regola della leva.

Nella **figura 6.7.1** abbiamo rappresentato, oltre alla curva di equilibrio, anche un'altra curva (tratteggiata), detta *curva spinodale*, che unisce tutti i punti (come c e d) in cui $(\partial P/\partial v)_T = 0$. In altri termini, i punti della curva spinodale soddisfano la condizione $(\partial^2 a/\partial v^2)_T = 0$. Dunque, i punti all'esterno della "campana" delimitata dalla curva di equilibrio sono stabili e rappresentano dei sistemi omogenei, i punti all'interno della campana delimitata dalla curva spinodale sono instabili e rappresentano dei sistemi che si separano in due fasi (liquida e gassosa, in questo caso) i cui volumi specifici corrispondono ai valori letti sulla curva di equilibrio. La regione compresa fra la curva di equilibrio e quella spinodale rappresenta punti in equilibrio metastabile, cioè liquido surriscaldato o vapore sottoraffreddato. L'esempio più "clamoroso" di equilibrio metastabile è l'acqua sottoraffreddata dei laghetti montani all'inizio dell'inverno, quando la temperatura crolla d'improvviso al di sotto dello zero centigrado senza che l'acqua si ghiacci. Basta però che cada una

foglia o qualcosa perturbi la superficie del lago perché, molto rumorosamente, essa solidifichi in pochi secondi.⁹

I volumi specifici delle due fasi all'equilibrio e quelli dei punti spinodali si possono anche definire a partire dall'energia libera di Helmholtz, a , in base alle condizioni:

$$P^\alpha = P^\beta \Rightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T^\alpha = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T^\beta \Rightarrow (v^\alpha, v^\beta); \quad (6.7.10a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \right)_T = 0 \Rightarrow (v_s^\alpha, v_s^\beta). \quad (6.7.10b)$$

L'interpretazione grafica di queste due condizioni appare chiara dalla **figura 6.7.2**, che rappresenta una curva tipica di a in funzione del volume specifico. In fatti, la condizione (6.7.10a) indica che i punti di equilibrio meccanico corrispondono ai punti di tangenza (che stabilisce che le due fasi devono avere la stessa pressione¹⁰), mentre i punti spinodali corrispondono ai punti di flesso, che soddisfano la condizione (6.7.10b). Ripetendo questo processo a diverse temperature, gli insiemi dei punti di equilibrio e di quelli spinodali costituiscono le due curve di **figura 6.7.3**.

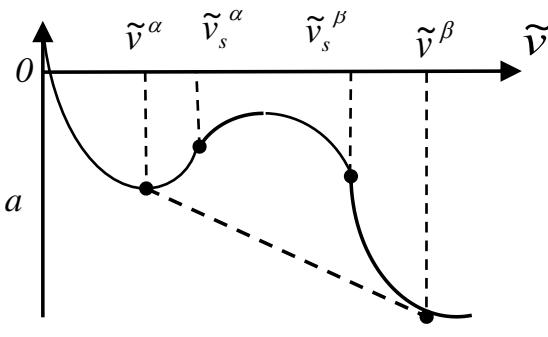


Figura 6.7.2

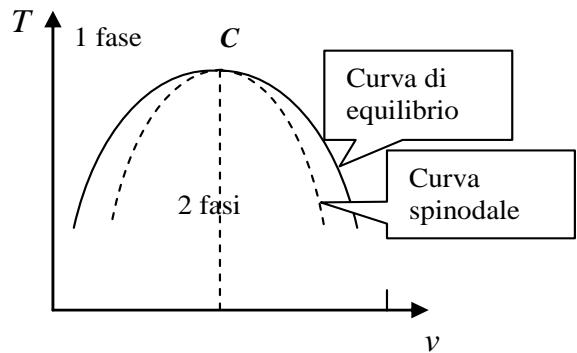


Figura 6.7.3

Passiamo ora allo studio della correlazione volumetrica di una sostanza nell'intorno del punto critico. Al posto delle variabili T , P e v è più conveniente usare le variabili adimensionali

$$\tilde{T} \equiv T_r - 1 = \frac{T - T_c}{T_c}; \quad \tilde{P} \equiv P_r - 1 = \frac{P - P_c}{P_c}; \quad \tilde{v} \equiv v_r - 1 = \frac{v - v_c}{v_c}. \quad (6.7.11)$$

Alla fine di una tediosa, ma elementare, espansione dell'equazione di Van der Waals in funzione di queste variabili, trascurando i termini di ordine superiore al terzo troviamo:

$$\tilde{P} = 4\tilde{T} - 6\tilde{T}\tilde{v} - \frac{3}{2}\tilde{v}^3. \quad (6.7.12)$$

⁹Il fenomeno per il quale l'acqua sottoraffreddata si congela istantaneamente al contatto con un solido prende il nome di gelicidio. L'esempio più noto sono le nubi cumuliformi, con formazione di grandine.

¹⁰Si noti che la tangente nei punti di equilibrio deve essere decrescente, che corrisponde ad avere una pressione positiva.

Si noti che non ci possono essere termini proporzionali a \tilde{v} o a \tilde{v}^2 in virtù delle condizioni $(\partial P / \partial v)_{Tc} = (\partial^2 P / \partial v^2)_{Tc} = 0$, mentre il coefficiente del termine \tilde{v}^3 deve essere negativo poiché $(\partial^3 P / \partial v^3)_{Tc} < 0$. Per $\tilde{T} > 0$ tutti gli stati del sistema sono stabili, cioè non c'è separazione di fase e il sistema è omogeneo. Ciò significa che per $\tilde{T} > 0$ deve essere $(\partial P / \partial v)_T < 0$, e quindi il coefficiente del termine $\tilde{v}\tilde{T}$ deve essere negativo. Infine, si noti che i termini del tipo $\tilde{v}^2\tilde{T}$ e $\tilde{v}\tilde{T}^2$ sono stati trascurati perché piccoli rispetto a $\tilde{v}\tilde{T}$, mentre il termine $\tilde{v}\tilde{T}$, che pure è piccolo rispetto a \tilde{T} , va ritenuto per ragioni che appariranno chiare più sotto.

In generale, nei dintorni del punto critico di un sistema che presenta una transizione di fase del tipo ordine-disordine, le isoterme di un sistema omogeneo si possono scrivere nel modo seguente:

$$\tilde{P} = b\tilde{T} - 2a\tilde{T}\tilde{v} - 4B\tilde{v}^3, \quad (6.7.12a)$$

(la notazione adottata segue quella di Landau, con $a = 3$, $b = 4$ e $B = 3/8$). Quindi, nel punto critico, cioè per $\tilde{T} = 0$, otteniamo: $\tilde{P} \propto \tilde{v}^\delta$, dove $\delta = 3$ è un esponente critico, che si ritrova cioè inalterato in tutti i fenomeni critici. Le isoterme $\tilde{T} = \text{costante}$ hanno un massimo e un minimo, con un tratto in cui $(\partial P / \partial v)_T > 0$, corrispondente alla separazione del sistema in due fasi coesistenti (vedi **figura 6.7.1**). Come abbiamo visto nella (6.7.7), queste due fasi hanno volumi e pressioni che soddisfano la condizione di Maxwell:

$$\int_b^e \tilde{v} d\tilde{P} = \int_b^e \tilde{v} \left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} d\tilde{v} = 0.$$

A questo punto, considerando che

$$\left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} = -2a\tilde{T} - 12B\tilde{v}^2, \quad (6.7.13)$$

troviamo il volume specifico delle due fasi che si trovano in mutuo equilibrio:

$$\tilde{v}^\alpha = -\tilde{v}^\beta = \sqrt{\frac{-a\tilde{T}}{2B}}. \quad (6.7.14)$$

Ecco perché il termine $\tilde{v}\tilde{T}$ non si può trascurare: se l'avessimo fatto, i volumi specifici delle due fasi risulterebbero uguali tra loro. Dunque vediamo che la differenza $\Delta\tilde{v}^{\alpha\beta} = \tilde{v}^\alpha - \tilde{v}^\beta$ nel volume specifico delle due fasi è

$$\Delta\tilde{v}^{\alpha\beta} \propto (-\tilde{T})^\beta, \quad (6.7.14')$$

dove $\beta = 1/2$ è un esponente critico, che si ritrova inalterato in tutti i fenomeni critici. Sostituendo la (6.7.14) nella (6.7.8) si ottiene (si ricordi che $\tilde{T} \leq 0$):

$$\Delta h^{LG} = RT_c \ln(1 + 9\tilde{T}), \quad (6.7.15)$$

che dimostra come l'entalpia di vaporizzazione tenda a zero in modo logaritmico all'avvicinarsi al punto critico (si veda la (6.7.8)).

Il volume specifico dei punti che stanno sulla curva spinodale sono invece dati dalla condizione $(\partial \tilde{P} / \partial \tilde{v})_{\tilde{T}} = 0$, da cui otteniamo:

$$\tilde{v}_s^\alpha = -\tilde{v}_s^\beta = \sqrt{\frac{-a\tilde{T}}{6B}}. \quad (6.7.16)$$

I volumi specifici delle due fasi all'equilibrio e quelli dei punti spinodali si possono anche determinare a partire dall'energia libera molare a di Helmholtz, ottenuta integrando l'espressione $da = -s \, dT - P \, dv$, tenendo costante la temperatura:

$$a(\tilde{v}, \tilde{T}) = a(0, \tilde{T}) - P^C v^C \int_0^{\tilde{v}} (1 + \tilde{P}) d\tilde{v} = P^C v^C \left[f(\tilde{T}) - (1 + b\tilde{T})\tilde{v} + a\tilde{T}\tilde{v}^2 + B\tilde{v}^4 \right], \quad (6.7.17)$$

dove¹¹ $f(\tilde{T}) = a(0, \tilde{T}) / P^C v^C$ e $a(0, \tilde{T})$ è l'energia libera per $\tilde{v} = 0$.

Letture aggiuntive

- J.M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (IV ed.). Cap. 6.
- M.W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (V ed.), McGraw Hill, New York (1968). Cap. 12.
- L. D. Landau, E.M. Lifshitz e L.P. Pitaevskij, *Fisica Statistica, Parte I*, Editori Riuniti-Mir, Roma (1978). Cap. 152.

6.8 Esercizi

E6.01 Utilizzando la regola empirica per la pressione di saturazione dell'acqua: $P^{sat} = (T/100)^4$, dove P e T sono espressi in bar e °C, si determini in prima approssimazione l'entalpia di evaporazione dell'acqua. Dati: $R = 8.31 \text{ J/mol K}$.

Attenzione ai gradi Kelvin e gradi Celsius!!

¹¹ La funzione f è arbitraria, che dimostra come l'equazione di Van der Waals, da sola, non sia sufficiente per determinare completamente un sistema e debba essere accoppiata da una equazione di stato termica, che ci permette di determinare l'energia del fluido (vedi Par. 5.9.2).

Capitolo 7 I Sistemi a Più Componenti.

In questa seconda parte del testo (che incomincia con questo capitolo) saranno considerate alcune applicazioni della TD di equilibrio a sistemi omogenei (gassosi, liquidi e solidi) con più componenti, sistemi che costituiscono il dominio "naturale" dell'Ingegneria Chimica. Si considereranno dapprima sistemi *non* reagenti chimicamente e quindi sistemi reagenti chimicamente.

Il modo di procedere sarà quello di "estendere" in modo adeguato, a tali sistemi, le definizioni, le leggi e le relazioni finora considerate per i sistemi a un componente e di introdurne delle nuove, legate alle variabili di composizione (finora non considerate).

Saranno inoltre indicati, sempre per i sistemi a più componenti, i modi per l'ottenimento dei dati di interesse.

7.1 Stati di equilibrio per sistemi omogenei con più componenti.

Come variabili TD rappresentative della composizione dei sistemi a più componenti si scelgono in generale le masse M_i (o le masse "molari" N_i) dei componenti del sistema e, corrispondentemente, nella rappresentazione intensiva, le frazioni di massa x_i^* (o le frazioni molari x_i). Le n -uple corrispondenti saranno indicate come \mathbf{M} , \mathbf{N} , \mathbf{x}^* , \mathbf{x} .¹

La generica grandezza "estensiva" F sarà allora funzione di due variabili (X, Y) *non* di composizione (ad esempio, T e P) e delle n variabili di composizione, tra loro indipendenti, (N_1, N_2, \dots, N_n) :

$$F(X, Y, N_1, N_2, \dots, N_n) = F(X, Y, \mathbf{N}). \quad (7.1.1)$$

Corrispondentemente, si definisce la generica grandezza molare²,

$$f = \frac{F}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \frac{F}{N} \quad \text{dove} \quad N = \sum_{i=1}^n N_i, \quad (7.1.2)$$

che si dimostra più sotto essere funzione delle due variabili non di composizione (X, Y) e delle n variabili di composizione, [di cui ($n-1$) indipendenti] (x_1, x_2, \dots, x_n) :

$$f = f(X, Y, x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (7.1.3)$$

La dimostrazione della proposizione enunciata riconosce innanzitutto il fatto che dire che F è una "funzione estensiva" equivale a dire - per definizione - che F è "funzione omogenea di primo grado rispetto alla massa", cioè che $F(X, Y, \mathbf{N}) = F(X, Y, N\mathbf{x}) = Nf(X, Y, \mathbf{x})$ e dunque, come per i sistemi a un componente,

$$F = Nf \quad \text{cioè} \quad F(X, Y, \mathbf{N}) = Nf(X, Y, \mathbf{x}). \quad (7.1.4)$$

¹ Nella maggior parte dei problemi di interesse dell'Ingegneria Chimica, come si è detto più volte, conviene fare uso della rappresentazione "molare" (n -ple \mathbf{N} od \mathbf{x}), come di norma sarà fatto nel seguito. *Ad ogni modo, molte delle relazioni che si ottengono nel seguito e che sono riferite alle variabili N od x , sono valide anche nella rappresentazione M od x^* .*

² In questo ambito, evidentemente, f non rappresenta la fugacità, bensì una generica proprietà TD con dimensioni fisiche uguali a quelle di (F/N) .

Si ammette inoltre, per continuità fisica, che le grandezze molari $f(X, Y, \mathbf{x})$ tendano a quelle del generico componente puro i quando il sistema a più componenti tende a diventare componente puro i :

$$f(X, Y, x_1, x_2, \dots, x_n) \xrightarrow{x_i \rightarrow 1} f_i(X, Y). \quad (7.1.5)$$

I grafici delle $f(X, Y, \mathbf{x})$ hanno cioè, nei punti $(X, Y, x_i = 1)$, valori uguali a quelli delle $f_i(X, Y)$.

Ora, partiamo dalla relazione,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_{Y, \mathbf{x}} dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_{X, \mathbf{x}} dY + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dN_i, \quad (7.1.6)$$

dove abbiamo definito le seguenti *grandezze molari parziali*,

$$\boxed{\bar{f}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{X, Y, N_{j \neq i}} = \bar{f}_i(T, P, \mathbf{x})}, \quad (7.1.7)$$

che, ovviamente, sono delle grandezze intensive. Considerando che $dF = d(Nf) = fdN + Ndf$ e che $N_i = Nx_i$ e $dN_i = Ndx_i + x_idN$, otteniamo dalla (7.1.6),

$$Ndf + fdN = N \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y, \mathbf{x}} dX + N \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X, \mathbf{x}} dY + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i (Ndx_i + x_idN),$$

Dunque, otteniamo le seguenti uguaglianze:

$$\boxed{df = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y, \mathbf{x}} dX + \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X, \mathbf{x}} dY + \sum_{i=1}^n \bar{f}_i dx_i}. \quad (7.1.8)$$

e

$$\boxed{f = \sum_{i=1}^n x_i \bar{f}_i}. \quad (7.1.9)$$

Si noti che, considerando che $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ e quindi $x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$, la (7.1.8) diventa:

$$\boxed{df = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y, \mathbf{x}} dX + \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X, \mathbf{x}} dY + \sum_{i=1}^{n-1} \bar{f}_{in} dx_i}, \quad (7.1.10)$$

dove $\boxed{\bar{f}_{in} = \bar{f}_i - \bar{f}_n}$.

Moltiplicando la (7.1.9) per N , otteniamo le corrispondenti relazioni tra grandezze estensive,

$$F = \sum_{i=1}^n \bar{f}_i N_i. \quad (7.1.11)$$

Ovviamente, differenziando la (7.1.11), con $dF = \sum_{i=1}^n (\bar{f}_i dN_i + N_i d\bar{f}_i)$ e sostituendo il risultato nella (7.1.6), otteniamo:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\bar{f}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_{Y, \mathbf{N}} dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_{X, \mathbf{N}} dY;$$

in particolare, per (X, Y) costanti, si ha:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n N_i (d\bar{f}_i)_{X,Y} = 0}, \quad \text{ovvero} \quad \boxed{\sum_{i=1}^n x_i (d\bar{f}_i)_{X,Y} = 0} \quad (7.1.12)$$

Questa relazione, detta di *Gibbs-Duhem*, costituisce un vincolo differenziale sui valori delle grandezze parziali molari. Ad esempio, riferendo la (7.1.12) a variazioni di N_j , otteniamo:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial N_j} \right)_{N_{k \neq j}} = 0}. \quad (7.1.13a)$$

Ora, applicando la seguente equazione di Maxwell,

$$\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial N_j} = \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\partial}{\partial N_i} F = \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\partial}{\partial N_j} F = \frac{\partial \bar{f}_j}{\partial N_i}, \quad (7.1.14)$$

l'equazione di Gibbs-Duhem (7.1.13) si può riscrivere come:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\partial \bar{f}_j}{\partial N_i} \right)_{N_{k \neq i}} = 0}. \quad (7.1.13b)$$

Le relazioni sudette si possono dimostrare anche applicando il teorema di Eulero, valido per ogni funzione F omogenea di primo grado,

$$F(\mathbf{N}) = \sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}}.$$

Le relazioni (7.1.9) e (7.1.11) illustrano chiaramente il significato fisico delle grandezze molari parziali:

una grandezza molare parziale indica il valore di tale grandezza molare *all'interno* della miscela, che in genere è diversa dal suo valore per il componente puro.

Ad esempio, se, a T e P atmosferiche, si aggiunge un litro di etanolo ad un litro d'acqua, la miscela risultante ha un volume di circa 1.9 litri, con una perdita di volume di circa il 5% e dunque i volumi molari di acqua e di etanolo nella miscela sono più piccoli dei loro rispettivi valori riferiti ai componenti puri. Questo si vede anche dalla (7.1.6) con $F = V$, $X = T$ e $Y = P$: se aggiungo una

quantità dN_w di acqua ad una miscela acqua-ethanol, a T e P costanti, la variazione di volume, $dV = \bar{v}_w dN_w$, sarà inferiore al volume $dV_w = v_w dN_w$ occupato dall'acqua prima della miscelazione.

Analogamente a quanto si è visto per le grandezze molari $f_i(X, Y)$ relative ad un generico componente puro i , anche le grandezze molari $f(X, Y, \mathbf{x})$ relative ad un generico sistema a più componenti si possono determinare con metodi sperimentali o con metodi predittivi. Una casistica in tal senso è riportata nel capitolo successivo.

7.1.1 Grandezze molari parziali in miscele binarie

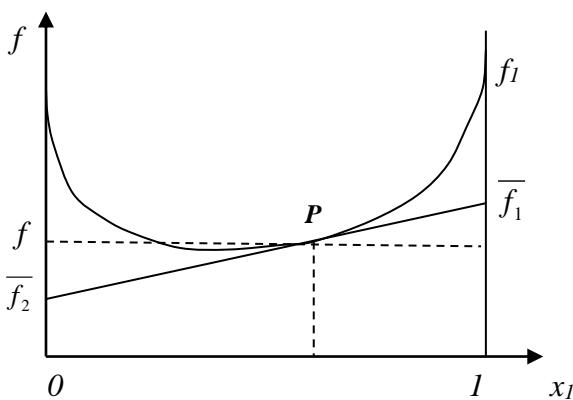
Noto il valore molare di una grandezza per un sistema omogeneo, $f(X, Y, \mathbf{x})$, le relative grandezze molari parziali possono ottersi dalla definizione (7.1.8). In particolare, per miscele binarie, si ha:

$$\bar{f}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{X, Y, N_2} = \left(\frac{\partial [N f(X, Y, \mathbf{x})]}{\partial N_1} \right)_{X, Y, N_2} = \left(\frac{\partial [(N_1 + N_2) f(X, Y, \mathbf{x})]}{\partial N_1} \right)_{X, Y, N_2}.$$

e quindi,

$$\bar{f}_1(X, Y, x_1) = f + N \frac{df}{dx_1} \frac{dx_1}{dN_1} \quad (7.1.15)$$

Da qui, considerando che $Nx_1 = N_1$, $Ndx_1 + x_1 dN = dN_1$ e che $dN = dN_1$, si ricava: $N dx_1 = (1 - x_1) dN_1$, e otteniamo:



$$\begin{aligned} \bar{f}_1(X, Y, x_1) &= f(X, Y, x_1) + \frac{df}{dx_1}(1 - x_1), \\ \bar{f}_2(X, Y, x_1) &= f(X, Y, x_1) - \frac{df}{dx_1}x_1, \end{aligned} \quad (7.1.16)$$

dove la seconda equazione si ottiene dalla prima invertendo dx_1 con dx_2 . Queste equazioni si possono ottenere anche considerando la (7.1.9),

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

da cui:

$$\frac{df}{dx_1} = \bar{f}_1 - \bar{f}_2 = \bar{f}_{12}. \quad (7.1.17)$$

Figura 7.1.1 – Ottenimento grafico delle grandezze parziali molari di una miscela binaria.

che soddisfa identicamente la (7.1.16). Inoltre, questa relazione equivale all'equazione di Gibbs-Duhem (7.1.13a),

$$x_1 \left(\frac{d\bar{f}_1}{dx_1} \right)_{X, Y} + (1 - x_1) \left(\frac{d\bar{f}_2}{dx_1} \right)_{X, Y} = 0, \quad (7.1.18)$$

come è facile verificare direttamente dalla (7.1.16). Le equazioni (7.1.16) hanno l'immediata interpretazione geometrica riportata in **figura 7.1.1**, in cui i valori di $\bar{f}_1(x_1)$ e $\bar{f}_2(x_1)$ (a X e Y costanti) sono rappresentati dalle intercette, rispettivamente sugli assi $x_1=I$ e $x_1=0$ ($x_2=I$), della tangente alla

$f(x_1)$ nel punto $\mathbf{P} = (x_1, f(x_1))$. Si noti che $\bar{f}_1(X, Y, x_1 = 1)$ coincide con la grandezza molare $f_1(X, Y)$ del componente 1 puro, e analogamente, $\bar{f}_2(X, Y, x_2 = 1) = f_2(X, Y)$. Infine, dalla figura si vede che $df/dx_1 = \bar{f}_1 - \bar{f}_2 = \bar{f}_{12}$.

7.2 I potenziali chimici.

Per ciò che riguarda le funzioni potenziali energetiche, si continua a fare uso delle sole quattro³ funzioni U, H, A e G la cui espressione formale nei rispettivi spazi termodinamici canonici sarà nei termini:

$$\boxed{\begin{aligned} U &= U(S, V, \mathbf{N}), & H &= H(S, P, \mathbf{N}), \\ A &= A(T, V, \mathbf{N}), & G &= G(T, P, \mathbf{N}). \end{aligned}} \quad (7.2.1)$$

In particolare, dalla (7.1.6) otteniamo, con $F = G, X = T$ e $Y = P$,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{x}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{x}} dP + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} dN_i, \quad (7.2.2)$$

da cui, con le consuete definizioni di entropia S e volume V , si ha:

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i}, \quad (7.2.3)$$

dove,

$$\boxed{\mu_i = \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}}, \quad (7.2.4)$$

è detto *potenziale chimico del componente i-esimo*. Dunque, μ_i rappresenta la rapidità con cui l'energia libera di Gibbs cresce a causa dell'aggiunta alla miscela di N_i moli del componente i-esimo, a T e P costanti.

Naturalmente, otteniamo analoghi risultati per le altre funzioni potenziali energetiche,

$$\boxed{A = G - PV; \quad dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i}, \quad (7.2.5a)$$

$$\boxed{H = G + TS; \quad dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i}, \quad (7.2.5b)$$

$$\boxed{U = H - PV; \quad dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i}. \quad (7.2.5c)$$

Da qui si vede che⁴

³ Si possono definire, tramite le trasformate di Legendre, altre funzioni potenziali, legate alle variabili di composizione. Noi non ci interesseremo di tali funzioni, che vengono usate in TD statistica (funzioni di Massieu).

⁴ Queste equazioni possono ritenersi espressioni del fatto che, fissate le variabili “canoniche” X ed Y tipiche di ciascuna funzione potenziale, la dipendenza analitica di tali funzioni dalle N_i è la stessa, a meno di una costante additiva.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}}. \quad (7.2.6)$$

Dunque, μ_i rappresenta anche l'aumento, risultante dall'aggiunta alla miscela di una mole del componente i -esimo, di energia libera di Helmholtz a T e V costanti, di entalpia a S e P costanti e di energia interna a S e V costanti.

Infine, se si deriva $G = U - TS + PV$ rispetto a N_i , con T, P e tutti gli altri N_j costanti, otteniamo:

$$\boxed{\mu_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i + P\bar{v}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i = \bar{a}_i + P\bar{v}_i}; \quad (7.2.7a)$$

analogamente,

$$\boxed{\bar{a}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i; \quad \bar{h}_i = \bar{u}_i + P\bar{v}_i}, \quad (7.2.7b)$$

dove abbiamo definito i volumi parziali molari, le entropie parziali molari, le entalpie parziali molari ecc. come

$$\boxed{\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}; \quad \bar{s}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}; \quad \bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}; \quad \bar{a}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}}. \quad (7.2.8)$$

7.2.1 Condizioni di evoluzione e di equilibrio al trasferimento di materia.

Si vogliono esprimere le condizioni per l'evoluzione spontanea e le condizioni d'equilibrio relative al processo di trasferimento, a T e P costanti, di dN_i moli di un generico componente i dalla fase α alla fase β di un sistema a più componenti. Applicando la (7.2.3), la variazione di energia libera del sistema considerato a causa del trasferimento detto vale:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \mu_i^\beta dN_i^\beta, \quad (7.2.9)$$

D'altra parte, dato che il sistema è chiuso e non è sede di reazioni chimiche, si ha:

$$N_i^\alpha + N_i^\beta = \text{cost.} \quad \text{e quindi} \quad dN_i^\alpha + dN_i^\beta = 0.$$

Inoltre $dN_i^\alpha < 0$, perché si considera il trasferimento da α a β , in cui N_i^α diminuisce. Ne consegue che

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

e quindi in definitiva, si ottengono i risultati seguenti:

- Condizione evolutiva spontanea:

$$\boxed{dG < 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta}, \quad (7.2.10)$$

- Condizione necessaria⁵ di equilibrio:

$$\boxed{dG = 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta}, \quad (7.2.11)$$

⁵ Non si considera il problema della stabilità dell'equilibrio, legato al differenziale secondo di G .

Si vede allora che la condizione di evoluzione spontanea e la condizione necessaria di equilibrio al trasferimento di materia libera, isotermo e isobaro di un generico componente “ i ” tra le due fasi considerate si possono esprimere, *oltre che tramite la funzione G anche, equivalentemente e più semplicemente tramite i potenziali chimici*, tipici di ogni componente di ogni fase del sistema.

La (7.2.11) rivela che all’equilibrio l’energia libera di ciascun componente all’interno della miscela è uniforme. Questa è la condizione di equilibrio chimico, che va ad aggiungersi alle condizioni di equilibrio termico (temperatura uniforme) e di equilibrio meccanico (pressione uniforme). Se l’equilibrio termico viene perturbato, i gradienti di temperatura che si instaurano inducono un flusso di calore (cioè di energia) dalle regioni più calde a quelle più fredde, che tende a ristabilire l’equilibrio pre-esistente. Nello stesso modo, se perturbiamo l’equilibrio meccanico o l’equilibrio chimico, si genera un flusso di quantità di moto o, rispettivamente, un flusso materiale (massico o molare) che tendono a ristabilire l’equilibrio.

7.2.2 Reazioni chimiche.

Si consideri un sistema omogeneo⁶, chimicamente reagente, sede di una sola reazione chimica significativa (con grado di avanzamento ξ , definito nel paragrafo 3.1.1), che si evolva a T e P costanti. In tal caso la condizione di evoluzione spontanea del sistema si può esprimere nei termini

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi, \quad \text{con } d\xi > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0, \quad (7.2.12)$$

e la condizione necessaria di equilibrio (con argomentazioni analoghe a quelle del caso precedente) nei termini

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0. \quad (7.2.13)$$

Da queste condizioni si ottiene in definitiva, secondo quanto mostrato nel capitolo 11 sui sistemi chimicamente reagenti⁷:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P, N_{j \neq i}} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^n \mu_i v_i, \quad (7.2.14)$$

e quindi, in definitiva, si ottengono i risultati seguenti:

- Condizione evolutiva spontanea:

$$dG < 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \mu_i v_i < 0 \quad (7.2.15)$$

- Condizione necessaria di equilibrio:

⁶ Il risultato qui ottenuto per un sistema chimicamente reagente omogeneo si può estendere convenientemente a sistemi reagenti eterogenei. In generale questa affermazione è valida anche per molti dei risultati ottenuti nel seguito e riferiti, per semplicità formale, a sistemi omogenei.

⁷ Come indicano i coefficienti stechiometrici v_i , la sommatoria *non* è estesa a tutte le specie presenti nel sistema reagente, ma solo alle specie che prendono parte alla reazione che si considera.

$$dG = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \mu_i v_i = 0. \quad (7.2.15)$$

La condizione (7.2.15) esprime un equilibrio tra l'energia libera dei reagenti e quella dei prodotti. In fatti, considerando una reazione $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, la (7.2.15) diventa:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D \Leftrightarrow \mu_{\text{reagenti}} = \mu_{\text{prodotti}}. \quad (7.2.15a)$$

Si vede allora che, anche in questa classe di problemi, le condizioni di evoluzione spontanea e le condizioni necessarie di equilibrio possono esprimersi come un bilancio tra i potenziali chimici relativi alle specie partecipanti alla reazione che si considera aver luogo nel sistema in oggetto.

Ci sono quindi ragioni sufficienti per concludere che, nella trattazione delle due classi di problemi considerati, che sono di fondamentale importanza nell'Ingegneria Chimica *e che sono rappresentanti della quasi totalità dei processi dell'industria chimica*, conviene considerare esplicitamente ed utilizzare secondo le relazioni viste le grandezze

$$\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i}, \quad (7.2.16)$$

Dette, come visto, "potenziali al trasferimento di materia" o "potenziali chimici". Tali grandezze sono funzioni intensive, cioè, come si è detto, dipendono dalle variabili (T, P, \mathbf{x}) .

7.2.3 La dipendenza dei potenziali chimici da T e P .

Per poter descrivere il modo di variare della funzione $\mu_i(T, P, \mathbf{x})$ al variare di T è P , è possibile utilizzare la invertibilità dell'ordine di derivazione, come già visto nel Paragrafo 5.3 in relazione alle equazioni di Maxwell,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right) = - \bar{s}_i; \quad (7.2.17a)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right) = \bar{v}_i, \quad (7.2.17b)$$

dove abbiamo utilizzato le definizioni (7.2.8) di entropia parziale molare e volume parziale molare. Queste relazioni mostrano che in una soluzione a composizione costante si ha:

$$d\mu_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP, \quad \text{per } x_i \text{ costanti.} \quad (7.2.17)$$

Infine, si noti che, analogamente a quanto fu mostrato nelle (5.6.25)-(5.6.26) per sistemi con un singolo componente, si preferisce studiare la variazione di μ_i/RT , piuttosto che quella di μ_i , ottenendo,

$$\frac{\partial(\mu_i/RT)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{RT^2}; \quad \frac{\partial(\mu_i/RT)}{\partial P} = \frac{\bar{v}_i}{RT}, \quad (7.2.18a,b)$$

dove $\boxed{\bar{h}_i = \mu_i - T\bar{s}_i}$ è l'entalpia parziale molare. Si vede quindi, in definitiva, che, per descrivere le variazioni del potenziale chimico rispetto a T e a P occorre conoscere le entalpie parziali molari e i volumi parziali molari relativi al sistema a più componenti considerato.

7.2.4 L'equazione di Gibbs-Duhem.

In un sistema omogeneo, tra i potenziali chimici, e in generale tra tutte le grandezze parziali molari, vale la relazione differenziale (7.1.13), detta *equazione di Gibbs-Duhem*. La relazione detta si ottiene a partire dalle seguenti equazioni:

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

e

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \Rightarrow dG = \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i ,$$

da cui si ottiene:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = -SdT + VdP} , \quad (7.2.19a)$$

che è la relazione cercata. Se si considerano variazioni di composizione isoterme e isobare, l'equazione scritta diventa:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n N_i (d\mu_i)_{T,P} = 0} . \quad (7.2.19b)$$

In questa equazione le variazioni isoterme isobare dei potenziali chimici μ_i sono dovute alla variazione della n -pla \mathbf{x} causata dalla variazione della n -pla \mathbf{N} . Se ci si riferisce in particolare a un sistema a due componenti, la relazione di Gibbs-Duhem isoterma isobara assume la forma (7.1.18),

$$\boxed{\left[x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} + (1-x_1) \frac{d\mu_2}{dx_1} \right]_{T,P} = 0} . \quad (7.2.20)$$

L'equazione di Gibbs-Duhem viene usata per risolvere i seguenti problemi:

- Noti ($n-1$) potenziali chimici⁸ $\mu_i(T,P,\mathbf{x})$ relativi ai componenti di un sistema omogeneo a più componenti e nota una condizione al contorno sul potenziale incognito, ottenere, per opportuna integrazione della relazione differenziale detta, il potenziale chimico $\mu_k(T,P,\mathbf{x})$ incognito. Ovviamente, ciò vale quando non si conosce la $g(T,P,\mathbf{x})$ relativa al sistema considerato, nel qual caso si avrebbe banalmente $\mu_k = \frac{1}{x_k} \left(g - \sum_{i \neq k=1}^n x_i \mu_i \right)$.
- Ottenuti sperimentalmente i potenziali chimici $\mu_i(T,P,\mathbf{x})$ di tutti i componenti di un sistema omogeneo, verificarne la congruenza secondo la relazione detta e, nel caso in cui non la rispettino, "correggerli" opportunamente.

⁸ Come si vedrà in seguito, non si considereranno esplicitamente i potenziali chimici ma piuttosto le grandezze ad essi associate, quali fugacità di componente in miscela e coefficienti di attività dei componenti in miscela: la relazione di Gibbs-Duhem verrà convenientemente modificata per poter essere applicata a tali funzioni.

7.3 Le miscele ideali.

Quello di *miscela ideale* è il modello più semplice immaginabile per i sistemi omogenei reali a più componenti. Esso sarà usato come tale per la descrizione di miscele reali in opportune condizioni oppure - attraverso opportuni coefficienti di scostamento - come modello di riferimento per miscele reali che *non* siano nelle condizioni prima dette.

In generale, definiamo ΔF_{mix} la grandezza che esprime la variazione della quantità F in seguito ad un processo di miscelamento isotermo e isobaro, cioè:

$$\Delta F_{mix}(T, P, \mathbf{N}) = F(T, P, \mathbf{N}) - \sum_{i=1}^n N_i f_i(T, P) = \sum_{i=1}^n N_i [\bar{f}_i(T, P, \mathbf{N}) - f_i(T, P)]. \quad (7.3.1)$$

Vediamo anzitutto che cosa succede quando misceliamo due gas ideali in condizioni isoterme e isobare. Supponiamo che inizialmente i due gas occupino, alla stessa temperatura T e alla stessa pressione P , la parte destra e sinistra di un serbatoio, separate da una partizione che viene poi rimossa, portando alla miscelazione dei due gas.

- *Volume.* I volumi inizialmente occupati dai due gas sono $V_1 = N_1 RT/P$ e $V_2 = N_2 RT/P$, dove N_1 e N_2 sono il numero di moli dei due gas. Alla fine del processo di miscelazione, poiché $V_l/V = N_l/N = x_1$ e $V_2/V = N_2/N = x_2$, dove $N = N_1 + N_2$, il volume occupato è $V = V_1 + V_2 = NRT/P$. Quindi $\Delta V_{mix} = 0$.
- *Energia interna e entalpia.* L'energia interna e l'entalpia specifiche di un gas ideale dipendono solo dalla temperatura, per cui $U_1 = N_1 u_1(T)$ e $U_2 = N_2 u_2(T)$, e analogamente per H . Quindi, poiché il processo di miscelazione avviene a temperatura costante, $U = U_1 + U_2$ e $H = H_1 + H_2$, cioè $\Delta U_{mix} = 0$ e $\Delta H_{mix} = 0$.
- *Entropia.* Poiché la miscelazione equivale ad una espansione isoterma dei due gas, da un volume iniziale V_1 (o V_2) ad un volume finale V , dalla (4.6.4a) otteniamo: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$, dove $\Delta S_1 = N_1 R \ln(V/V_1)$ e $\Delta S_2 = N_2 R \ln(V/V_2)$; quindi: $\Delta S_{mix} = -R(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$.
- *Energia libera di Gibbs.* A seguito di un mescolamento isotermo (e isobaro) otteniamo che la variazione di energia libera è $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} = RT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$.

Si dà dunque la seguente definizione:

Un sistema omogeneo (solido, liquido, gassoso) con n componenti, in condizioni fissate di temperatura e di pressione, si definisce *miscela ideale* se

- a) la sua energia interna U e il suo volume V sono dati rispettivamente dalla somma delle energie interne e dalla somma dei volumi dei componenti puri, ciascuno considerato nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione e nello stesso stato di aggregazione della miscela⁹ cioè, in base alla (7.3.1),

$$\Delta V_{mix}^{id} = 0 \quad \text{cioè} \quad \bar{v}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = v_i(T, P) \quad (7.3.2a)$$

e

$$\Delta U_{mix}^{id} = 0; \quad \text{cioè} \quad \bar{u}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = u_i(T, P) \quad (7.3.3a)$$

- b) la sua entropia è data dalla somma delle entropie dei componenti puri nello stato detto aumentata del termine (positivo),

⁹ Tale stato, individuato dalle tre condizioni dette, *quando esista*, è lo stato di riferimento "naturale" per i componenti puri di un sistema omogeneo a più componenti.

$$\Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} = -R \sum_{i=1}^n N_i \ln x_i, \quad \text{cioè} \quad \bar{s}_i^{\text{id}}(T, P, \mathbf{x}) = s_i(T, P) - R \ln x_i \quad (7.3.4a)$$

detta *entropia di miscelamento ideale*.

Dal punto di vista microscopico, le prime due condizioni equivalgono a richiedere che il volume e l'energia di interazione delle molecole che costituiscono la miscela siano sensibilmente simili a quelli relativi alle molecole costituenti i componenti puri, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e stato di aggregazione. La terza condizione (detta di caos molecolare in TD statistica¹⁰), esprime il fatto che la probabilità di trovare una particella del generico componente j in un elemento di volume del sistema è proporzionale alla frazione di particelle j presenti nel sistema, ovvero a x_j . Ovviamente, come visto, nel caso di miscela ideale di gas ideali queste relazioni sono facilmente ottenibili.

Si può affermare in generale che più i componenti di una miscela reale sono tra loro simili chimicamente, meglio una miscela reale si può approssimare ad una miscela ideale.

Nella realtà, possono essere considerate ideali in tutto il campo di composizione quasi tutte le miscele gassose a bassa e media pressione e a temperature ordinarie o superiori, poche miscele liquide e poche miscele solide. Appare altresì evidente che *non* possono essere considerate miscele ideali quei sistemi alcuni dei cui componenti, se considerati puri nelle stesse condizioni (T, P) della miscela, *non* sono nello stesso stato di aggregazione della miscela.

Le relazioni viste si possono scrivere anche nella forma seguente:

$$V^{\text{id}}(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n V_i(T, P, \mathbf{N}) = \sum_{i=1}^n N_i v_i(T, P), \quad (7.3.2b)$$

$$U^{\text{id}}(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n U_i(T, P, \mathbf{N}) = \sum_{i=1}^n N_i u_i(T, P), \quad (7.3.3b)$$

$$S^{\text{id}}(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n S_i(T, P, \mathbf{N}) - R \sum_{i=1}^n N_i \ln x_i = \sum_{i=1}^n N_i [s_i(T, P) - R \ln x_i]. \quad (7.3.4b)$$

Dalle definizioni date segue inoltre che:

- a) La entalpia di miscelazione, cioè la differenza di entalpia tra lo stato di miscela ideale e lo stato di riferimento "naturale" dei componenti puri si annulla:

$$\Delta H_{\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta U_{\text{mix}}^{\text{id}} + P \Delta V_{\text{mix}}^{\text{id}} = 0, \quad (7.3.4)$$

dove abbiamo considerato che il processo di miscelazione avviene a pressione costante.

- b) In un processo di miscelamento isotermo-isobaro a partire dai componenti puri e che dia luogo ad una miscela ideale, nel corso del quale sia ammesso solo lavoro di variazione di volume, gli scambi di calore e di lavoro con l'ambiente sono nulli:

¹⁰ Il primo a riconoscere l'importanza di questa condizione fu, come visto nel Capitolo 2, Ludwig Boltzmann, che lo portò a spiegare il fenomeno della diffusione molecolare in termini microscopici e a formulare la celebre equazione che porta il suo nome.

$$\boxed{W_P = -\int PdV = -P\Delta V_{mix}; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Rightarrow \quad W_P = 0; \\ Q_P = \Delta H_{mix} = \Delta U_{mix} + P\Delta V_{mix}; \quad \Delta U_{mix} = 0; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Rightarrow \quad Q_P = 0}. \quad (7.3.5)$$

In tali ipotesi si conclude inoltre che

$$\boxed{\sigma = -\frac{Q_A}{T} + \Delta S_A = -R \sum_{i=1}^n N_i \ln x_i > 0}, \quad (7.3.6)$$

e quindi che il processo di miscelamento considerato è possibile e non reversibile. Lo stesso processo può farsi avvenire con irreversibilità minore e, al limite, in modo reversibile, permettendo al sistema stesso anche uno scambio di lavoro elettrico con l'ambiente.

- c) L'energia libera di miscelazione, cioè la differenza di energia libera tra lo stato di miscela ideale e lo stato di riferimento "naturale" dei componenti puri vale:

$$\boxed{\Delta G_{mix}^{id} = \Delta H_{mix}^{id} - T\Delta S_{mix}^{id} = RT \sum_{i=1}^n N_i \ln x_i < 0}. \quad (7.3.7)$$

dove abbiamo considerato che il processo di miscelazione avviene a temperatura costante. Per uno dei teoremi visti a suo tempo, questo termine, in valore assoluto, rappresenta il minimo lavoro (ad esempio, di tipo elettrico) da fornire per il demiscelamento, a T e P costanti, dei componenti di una miscela ideale, oppure il massimo lavoro ottenibile in un miscelamento dei componenti puri a T e P costanti con formazione di una miscela ideale.

- d) Le grandezze molari relative a un sistema reale in condizioni (T, P, \mathbf{x}) che possa considerarsi miscela ideale - *al contrario di quanto accade per la generalità dei sistemi reali* - sono esprimibili solo in funzione della composizione del sistema e delle omonime grandezze di componente puro, valutate alla stessa T e P e nello stato di aggregazione del sistema stesso. Si ha ad esempio:

$$\boxed{v^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i v_i(T, P); \quad u^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i u_i(T, P); \quad h^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i h_i(T, P)}; \quad (7.3.8)$$

$$\boxed{s^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i s_i(T, P) - R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = \sum_{i=1}^n x_i [s_i(T, P) - R \ln x_i]}; \quad (7.3.9)$$

$$\boxed{g^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i g_i(T, P) + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = \sum_{i=1}^n x_i [g_i(T, P) + RT \ln x_i]}. \quad (7.3.10)$$

E' importante notare quindi quale grande semplificazione comporti, per la predizione dei dati di interesse, il poter affermare che un sistema a più componenti, in certe condizioni (T, P, \mathbf{x}) , possa ritenersi miscela ideale: in questo caso, per la valutazione di quei dati, *non* sono necessarie misure sperimentali sul sistema a più componenti considerato, ma è sufficiente la conoscenza della composizione del sistema e degli omonimi dati riguardanti i soli componenti puri del sistema stesso.

- e) Il legame tra le grandezze parziali molari \bar{f}_i di interesse relative al generico componente i di un sistema a più componenti, assimilabile in certe condizioni (T, P, \mathbf{x}) a una miscela ideale, si ottengono considerando la grandezza estensiva $F(T, P, \mathbf{N})$ di miscela ideale e facendo uso della

relazione di definizione (7.1.12) che lega la generica $\bar{f}(T, P, \mathbf{x})$ alla $F(T, P, \mathbf{N})$. Si ottiene, relativamente alle grandezze sopra considerate [si veda anche la (7.3.1)]:

$$\bar{v}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = v_i(T, P); \quad \bar{u}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = u_i(T, P); \quad \bar{h}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = h_i(T, P); \quad (7.3.11)$$

$$\bar{s}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = s_i(T, P) - R \ln x_i; \quad \bar{g}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i(T, P, \mathbf{x}) = g_i(T, P) + RT \ln x_i. \quad (7.3.12)$$

È importante infine notare che il generico termine x_i , frazione molare del componente i , va riferito al numero di particelle di i effettivamente presenti nella soluzione e deve quindi tener conto di eventuali fenomeni di associazione o di dissociazione molecolare di i al momento della formazione della soluzione. Si pensi ad esempio al diverso comportamento che hanno a questo riguardo sale e zucchero quando vanno in soluzione in acqua.

7.4 Le miscele reali.

Oltre al modello di miscela ideale che, come si è detto, può rappresentare un certo insieme, non molto numeroso, di situazioni reali, è possibile definire altri modelli di miscela¹¹ che hanno come caratteristica quella di soddisfare almeno ad una (e comunque non a tutte) delle condizioni che individuano le miscele ideali.

Comportamento "ideale" dei singoli componenti di una miscela.

Si dice che un generico componente i di un sistema reale omogeneo a più componenti (più brevemente "miscela") si comporta idealmente relativamente a una generica grandezza estensiva F (eventualmente in un opportuno dominio di composizione) quando la grandezza molare parziale relativa a quel componente e associata a tale grandezza, in seno al sistema reale e nel dominio di composizione che si considera, coincide con quella tipica della corrispondente miscela ideale; il comportamento dello stesso componente si dice *non* ideale, rispetto alla stessa grandezza, nel caso opposto.

La definizione introdotta è giustificata dal fatto che, nelle miscele reali, si possono avere, per un dato componente e relativamente a una data grandezza, domini di composizione in cui il componente considerato si comporta idealmente e altri domini di composizione in cui esso non si comporta idealmente.

In particolare, nell'intorno delle condizioni di componente puro ($x_i \rightarrow 1$), dal momento che ogni sua molecola è circondata pressoché totalmente da molecole dello stesso tipo, il componente i -esimo si comporta idealmente rispetto a tutte le grandezze molari parziali. Dunque, in particolare,

$$\bar{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = \bar{f}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{in un intorno sinistro di } x_i = 1) \quad (7.4.1)$$

Questa è la legge di Lewis-Randall. E' opportuno distinguere tra la condizione di congruenza fisica col componente puro a suo tempo enunciata, $\lim_{x_i \rightarrow 1} \bar{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = f_i(T, P)$ dalla condizione (più forte) appena enunciata. Si noti che, sostituendo la legge di Lewis-Randall nell'equazione di Gibbs-Duhem, si ottiene una legge valida in un intorno destro di $x_i = 0$, che stabilisce, ad esempio, che la fugacità di componente cresce linearmente con la composizione nel limite $x_i \rightarrow 0$ (vedi Par. 8.6.1).

¹¹ Ci si riferisce essenzialmente a miscele liquide. La catalogazione che segue è dovuta a Hildebrand (1927).

Soluzioni atermiche.

A questi sistemi si attribuiscono effetti termici e volumetrici di mescolamento nulli (come per le miscele ideali). L'effetto entropico di mescolamento, invece, è in ogni caso maggiore di quello da miscela ideale:

$$\Delta U_{mix} = 0; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Delta S_{mix} > -R \sum N_i \ln x_i . \quad (7.4.2)$$

Soluzioni regolari.

A questi sistemi si attribuiscono effetti termici di mescolamento positivi (*endo*-termici) o negativi (*eso*-termici) ed effetti entropici e volumetrici di mescolamento da miscela ideale:

$$\Delta H_{mix} \neq 0; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Delta S_{mix} = -R \sum N_i \ln x_i . \quad (7.4.3)$$

In genere, comunque, le miscele reali, soprattutto se in fase liquida, si possono comportare in modo assai diverso da quello ideale. Ad esempio, in **Figura B.8 e B.9** sono riportati il volume e l'entalpia di miscelazione per una miscela acqua-etanolo. Inoltre, in **Figura B.3** si rappresenta l'entalpia di una miscela acqua-acido solforico ($H_2O - H_2SO_4$) a pressione atmosferica in funzione della frazione massica di H_2SO_4 . Ovviamente, se la miscela fosse ideale, le curve isoterme sarebbero delle rette, mentre qui appare che $\Delta H_{mix} < 0$, evidenziando un comportamento fortemente esotermo della miscela. Nell'esercizio 7.07 tale comportamento viene illustrato con un esempio concreto.

Letture aggiuntive

- J.M. Smith and H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (IV ed.). Capitoli 10 e 11.
- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics* (III ed.). Capitolo 6.

7.6 Esercizi

E7.01 Il volume molare, v , di una miscela binaria in funzione della frazione molare, x_1 , del componente 1, è dato da: $v = v_1 x_1 + v_2 x_2 - 4 \Delta v x_1 x_2$, dove Δv è il massimo scostamento dal volume di miscela ideale, che si raggiunge per $x_1 = \frac{1}{2}$. Si calcoli il volume parziale molare dei due componenti in funzione delle composizioni molari, verificando che l'equazione di Gibbs-Duhem sia identicamente verificata.

E7.02 In ordine all'ottenimento del modo di variare con la temperatura dei potenziali chimici μ_1 e μ_2 di un sistema binario, si ottengano le entalpie molari parziali \bar{h}_1 e \bar{h}_2 di tale sistema dall'informazione entalpica

$$h(T, P, \mathbf{x}) = x_1 h_1(T, P) + x_2 h_2(T, P) + c(T, P) x_1 x_2$$

e si verifichino le congruenze al limite del componente puro sia per la funzione h che per le funzioni entalpie parziali molari di 1 e 2.

E7.03 Verificare la congruenza secondo la relazione di Gibbs-Duhem delle grandezze molari parziali \bar{v}_1 e \bar{v}_2 relative a un sistema binario isotermo isobaro e aventi espressione:

$$\bar{v}_1(T, P, x_1) = v_1(T, P) + c(1-x_1); \quad \bar{v}_2(T, P, x_1) = v_2(T, P) + cx_1, \quad \text{con } c = c(T) > 0 .$$

E7.04 Se il volume parziale molare del componente 1 di una miscela binaria a temperatura e pressioni date è dato da $\bar{v}_1 = v_1 + kx_2^2$, si determini \bar{v}_2 . Si determini inoltre il volume molare v della miscela in funzione della sua composizione.

E7.05 Dimostrare che

$$H = h_1(P, T)N_1 + h_2(P, T)N_2 - CN_1N_2$$

non può essere una espressione corretta dell'entalpia di un sistema binario.

E7.06 Valutare $\bar{h}_1(T, P, x_1)$ e $\bar{h}_2(T, P, x_1)$ per un sistema binario la cui entalpia ha espressione:

$$H = h_1(P, T)N_1 + h_2(P, T)N_2 - C[N_1N_2 / (N_1+N_2)]$$

E7.07 Se si aggiunge adiabaticamente dell'acido solforico liquido a 20 °C ad acqua alla stessa temperatura formando una soluzione al 15% in peso, quale sarà la temperatura finale della soluzione? Si usi la tabella fornita nel manuale dati.

Capitolo 8 – Proprietà Termodinamiche di Sistemi a Più Componenti.

8.1 Premessa e metodologia generale.

Le correlazioni esprimono le proprietà volumetriche e calorimetriche dei sistemi omogenei a più componenti, gassosi, liquidi e solidi, contengono come variabili aggiuntive, rispetto al caso dei sistemi a un componente, la n -pla (N_1, N_2, \dots, N_n) delle variabili di composizione.¹

In generale, e al contrario di quanto accade per le miscele ideali, le proprietà volumetriche e calorimetriche di tali sistemi non sono soddisfacentemente esprimibili conoscendo solo la composizione del sistema e le omonime proprietà dei componenti puri².

D'altra parte, una determinazione sperimentale diretta delle grandezze dette³, già nei sistemi con tre componenti, risulta pressoché inattuabile, dato che il numero di misure da effettuare per ottenere un "reticolo" con un certo passo dei valori della generica grandezza⁴ (specifica o molare) $f(T, P, \mathbf{x})$ cresce esponenzialmente col numero dei componenti.

Si fa allora l'importante ipotesi di lavoro, di uso pressoché generale e non priva di giustificazioni teoriche, che una generica proprietà (termica o volumetrica) di un sistema a più componenti si possa soddisfacentemente esprimere correlando opportunamente

- le variabili di composizione del sistema;
- le omonime proprietà di componente puro;
- le omonime proprietà di tutti i sistemi binari cui quei componenti del sistema possono dar luogo.

Con questa ipotesi, il numero delle misure da effettuare per la valutazione, in un certo dominio delle variabili TD (T, P, \mathbf{x}) di una certa grandezza termica o volumetrica $f(T, P, \mathbf{x})$ relativa al sistema ad n componenti considerato diminuisce drasticamente rispetto a quello prima visto: tali misure inoltre - e ciò costituisce un'altra non trascurabile semplificazione "strumentale" - riguardano solo sistemi a un componente e sistemi binari.

Come funzione di correlazione, si può soddisfacentemente accettare una funzione quadratica del tipo⁵,

$$f_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j f_{ij}, \quad (8.1.1)$$

in cui f_m è la proprietà di interesse relativa alla miscela in oggetto (il pedice " m " sta per "miscela"), f_{ii} è l'omonima proprietà relativa al generico componente puro " i " e f_{ij} ($=f_{ji}$) è l'omonima proprietà relativa al generico sistema binario estratto " $i-j$ ".

Chiarita tale metodologia generale, per i dettagli della quale si rimanda a testi specializzati, vengono riportati nel seguito alcuni esempi relativi alle grandezze volumetriche e calorimetriche di nostro interesse.

¹ O meglio, la n -pla "intensiva" (x_1, x_2, \dots, x_n) , dato che queste correlazioni si riferiscono pressoché sempre a grandezze specifiche o molari.

² Come si è detto e mostrato, le miscele ideali costituiscono una eccezione a questo fatto, ma rappresentano un modello soddisfacente solo in pochi casi reali.

³ Che rappresenta **una soluzione migliore di qualsiasi metodo predittivo**.

⁴ In questo ambito, e nel seguito quando il contesto lo suggerisce, f non rappresenta la fugacità, bensì una generica proprietà TD con dimensioni fisiche uguali a quelle di (F/N) .

⁵ Ad esempio, per una miscela a 3 componenti, per la generica proprietà Q si avrebbe:

$$Q_m = x_1^2 Q_{11} + x_2^2 Q_{22} + x_3^2 Q_{33} + 2x_1 x_2 Q_{12} + 2x_1 x_3 Q_{13} + 2x_2 x_3 Q_{23}.$$

8.2 Correlazioni volumetriche di miscele gassose.

Per i sistemi a più componenti la forma generale di questa correlazione è del tipo

$$f(T, P, V, \mathbf{N}) = 0 \quad (8.2.1)$$

e, come nel caso di componenti puri, ve ne sono di esplicitabili rispetto a P e di esplicitabili rispetto a V .⁶ Come abbiamo visto nel caso di sistemi a singolo componente, le proprietà termodinamiche dei liquidi dipendono, in prima approssimazione, soltanto dalla temperatura. Dunque, le proprietà termodinamiche di un liquido in condizioni (T, P) coincidono con quelle del liquido saturo in condizioni $(T, P^{sat}(T))$, le quali, a loro volta, sono legate alle proprietà del vapor saturo alle stesse condizioni $(T, P^{sat}(T))$. Ne consegue che, come nel caso di sistemi a singolo componente, ci possiamo concentrare sulle proprietà volumetriche di miscele gassose.

8.2.1 Miscele ideali di gas ideali

Si possono ritenere indicativamente tali le miscele di gas a pressioni basse e a temperature ordinarie o superiori. Esse hanno correlazione volumetrica

$$V = V(T, P, \mathbf{N}) = \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^n N_i. \quad (8.2.2)$$

Tale correlazione si ottiene considerando il fatto che una miscela di gas ideali è ideale e quindi vale l'additività dei volumi dei componenti puri nelle stesse condizioni (T, P) :

$$V = \sum_{i=1}^n V_i; \quad V_i = N_i \frac{RT}{P}; \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^n N_i. \quad (8.2.3)$$

8.2.2 Miscele ideali di gas reali.

Si possono ritenere tali le miscele di fino a pressioni medie e a temperature ordinarie o superiori. Per esse si ritiene valida l'additività dei volumi dei componenti puri e la correlazione assume la forma:

$$V = V(T, P, \mathbf{N}) = \sum_{i=1}^n N_i v_i(T, P), \quad (8.2.4)$$

in cui il generico $v_i(T, P)$ è espresso da una opportuna correlazione volumetrica ritenuta valida per il generico componente puro considerato. Ad esempio, se si sceglie il modello grafico generalizzato $z=z(T_r, P_r, \omega)$, si ha

$$v_i(T, P) = z_i(T_{ri}, P_{ri}, \omega_i)(RT/P), \quad (8.2.5)$$

e quindi,

$$V = V(T, P, \mathbf{N}) = \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^n N_i z_i(T_{ri}, P_{ri}, \omega_i). \quad (8.2.6)$$

⁶ Queste correlazioni hanno rispettivamente la forma $P = f(T, V, \mathbf{N})$ e $V = f(T, P, \mathbf{N})$.

8.2.3 Miscele reali di gas reali: correlazione grafica generalizzata z.

Questa correlazione volumetrica e quelle che seguono si basano sul metodo dei pseudo parametri. Alla base di questo metodo c'è l'ammissione che il comportamento volumetrico di una miscela di gas possa essere rappresentato soddisfacentemente da correlazioni formalmente simili a quelle tipiche di gas puri, a patto di sostituire ai parametri dei gas puri omonimi parametri di miscela, che siano funzioni della composizione della miscela considerata, degli omonimi parametri di componente puro ed, eventualmente, degli omonimi parametri delle miscele binarie estratte.

Tali opportune funzioni vengono per lo più trovate con metodi di tentativo aventi tutti, come obiettivo, la minimizzazione della somma dei quadrati delle differenze tra i dati sperimentali e quelli previsti tramite la correlazione che si considera.

Nel caso specifico della correlazione grafica generalizzata $z=z(T_r, P_r, \omega)$, è necessario definire in modo opportuno⁷ i parametri di miscela $T_{pc,m}$ (temperatura pseudocritica di miscela), $P_{pc,m}$ (pressione pseudocritica di miscela) e $\omega_{p,m}$ (pseudofattore acentrico di miscela)⁸.

Definiti tali parametri, si valutano le grandezze numeriche $T_{r,m}=T/T_{pc,m}$, $P_{r,m}=P/P_{pc,m}$, si leggono, dai grafici riportati a suo tempo per i componenti puri e in funzione di T_{rm} e P_{rm} le grandezze numeriche $z^{(0)}$ e $z^{(1)}$ e si ottiene infine la z della miscela, e quindi il suo volume, nel modo usato per i componenti puri.

Se, in particolare, per tutte le coppie i,j dei componenti della miscela sono verificate le condizioni

$$0.5 < \frac{T_{c,i}}{T_{c,j}} < 2.0 \quad \text{e} \quad 0.5 < \frac{P_{c,i}}{P_{c,j}} < 2.0, \quad (8.2.7)$$

si può supporre che, pur non avendo a che fare con una miscela ideale, i componenti puri non siano troppo "dissimili" tra loro e il problema ha già una soddisfacente soluzione in termini delle proprietà T_{cj} , z_{cj} , v_{cj} , ω_j relative ai soli componenti puri, scegliendo le pseudo grandezze nel modo seguente:

$$T_{pc,m} = \sum_{i=1}^n x_i T_{c,i}; \quad P_{pc,m} = RT_{pc,m} \frac{\sum x_i z_{c,i}}{\sum x_i v_{c,i}}; \quad \omega_{p,m} = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i. \quad (8.2.8)$$

Se poi si conoscono, per tutte le coppie di componenti del sistema, avendoli determinati sperimentalmente e relativamente a questa correlazione, i parametri di interazione binaria k_{ij} , si ottengono risultati ancora migliori ponendo

$$T_{pc,m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j T_{c,ij}; \quad \text{dove} \quad T_{c,ii} = T_{c,i} \quad \text{e} \quad T_{c,ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (T_{c,i} + T_{c,j}). \quad (8.2.9)$$

Si riporta, nel manuale dei dati, una tabella dei valori di tali parametri k_{ij} per diverse coppie di fluidi (correlazione di Barner e Quinlan).

8.2.4 Miscele reali di gas reali: correlazione del viriale.

Con riferimento al solo secondo coefficiente del viriale (che è in generale sufficiente per i nostri scopi, fino alle medie pressioni), si può porre

⁷ E non necessariamente unico. Come è mostrato nel seguito, possono esistere più definizioni, ciascuna operativamente accettabile in relazione al caso specifico, di queste pseudo-grandezze di miscela.

⁸ E' opportuno precisare a questo riguardo che le grandezze $T_{pc,m}$, $P_{pc,m}$ e $\omega_{p,m}$ non hanno alcun significato fisico intrinseco (dove il termine "pseudo"): per i sistemi a più componenti, peraltro, il concetto stesso di punto critico per una miscela diventa incerto.

$$B_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij}. \quad (8.2.10)$$

Per ciò che riguarda la determinazione dei coefficienti binari B_{ij} , essi possono calcolarsi con le stesse correlazioni generalizzate in termini di coordinate ridotte e fattore acentrico usate a suo tempo per i termini di componente puro, conoscendo i parametri di interazione binaria k^*_{ij} tipici della correlazione del viriale (e quindi diversi da quelli riportati nella tabella precedente per la correlazione $Pv=zRT$) e ponendo

$$\begin{aligned} T_{c,ij} &= \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} (1 - k_{ij}); \quad v_{c,ij} = \left[\left(\sqrt[3]{v_{c,i}} + \sqrt[3]{v_{c,j}} \right) / 2 \right]^3; \quad z_{c,ij} = \frac{1}{2} (z_{c,i} + z_{c,j}); \\ P_{c,ij} &= z_{c,ij} R T_{c,ij} / v_{c,ij}; \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_i + \omega_j) \end{aligned} \quad (8.2.11)$$

Una stima approssimata dei k^*_{ij} in oggetto e valida per idrocarburi, gas rari, gas incondensabili (in condizioni ordinarie), monossido di carbonio e per alogeno carburi è data dall'equazione

$$k^*_{ij} = 1 - \frac{8 \sqrt[3]{v_{c,i}^3 - v_{c,j}^3}}{\left(\sqrt[3]{v_{c,i}} - \sqrt[3]{v_{c,j}} \right)^3}, \quad (8.2.12)$$

che contiene solo dati di componente puro.

8.2.5 Miscele reali di gas reali: correlazione di Redlich-Kwong

Un uso soddisfacente della correlazione di Redlich-Kwong nel caso di miscele gassose si può ottenere ponendo:

$$a_m = \sum x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - \bar{k}_{ij}); \quad b_m = \sum x_i b_i \quad (\bar{k}_{ii} = 0, \text{ ovviamente}). \quad (8.2.13)$$

Tali relazioni sono valide anche per le altre correlazioni cubiche a due parametri (VdW, Soave e Peng-Robinson). Per utilizzare tali relazioni è necessaria la conoscenza dei parametri di interazione binaria \bar{k}_{ij} determinati sperimentalmente e tipici della correlazione in oggetto. Per le coppie di componenti idrocarburici - e limitatamente alle correlazioni cubiche appena considerate - si può fare in generale l'approssimazione: $\bar{k}_{ij} \approx 0$, per $i \neq j$. Conseguentemente, per sistemi costituiti solo da idrocarburi, si può in generale rinunciare all'informazione binaria e far uso dei dati riferiti ai soli componenti puri, nei termini:

$$a_m = \left[\sum x_i \sqrt{a_i} \right]^2; \quad b_m = \sum x_i b_i. \quad (8.2.14)$$

8.3 I potenziali termodinamici.

Sono di interesse, in generale, i dati $h(T, P, \mathbf{x})$, $c_P(T, P, \mathbf{x})$, $s(T, P, \mathbf{x})$, $g(T, P, \mathbf{x})$.

Per quanto riguarda l'entalpia dei sistemi fluidi a più componenti, esistono numerose correlazioni che esprimono in definitiva la funzione $h=h(T, P, \mathbf{x})$ tramite le entalpie $h_i=h_i(T, P)$ dei componenti puri, la composizione \mathbf{x} della miscela ed eventualmente tramite adeguati coefficienti di interazione binaria.

Senza entrare nel merito di tali correlazioni, per le quali si rimanda il lettore ai testi specializzati, riterremo assegnata tale funzione, in generale e in definitiva, per i sistemi fluidi a più componenti di nostro interesse, in modo analitico, grafico o numerico.

E' opportuno notare infine, come è stato già fatto nel caso dei componenti puri, che, se si conosce l'entalpia specifica a bassa pressione $h=h(T,P^*,\mathbf{x})$ e la correlazione volumetrica del sistema gassoso a più componenti considerato dalla pressione P^* alla generica pressione P , l'entalpia specifica della miscela gassosa ad alta pressione può ottersi in base alla (5.6.21b),

$$h(T,P,\mathbf{x}) = h^{gi}(T) - RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}; \quad h^{gi}(T) = h^*(T_0) + \int_{T_0}^T c_p^{gi}(T) dT, \quad (8.3.1)$$

dove h^{gi} è l'entalpia di gas ideale (cioè a bassa pressione), c_p^{gi} è il calore specifico di gas ideale a P costante e z il fattore di compressibilità della miscela. Nel caso di miscela liquida, poi, si utilizza la (6.3.10),

$$h^l(T,P) \equiv h^{l,sat}(T) = h^{g,sat}(T) - \Delta h^{\text{lg}}(T). \quad (8.3.2)$$

Infine, la funzione entropia, $s(T,P,\mathbf{x})$, si può spesso ritenere data dal suo valore per miscele ideali, mentre l'energia libera di Gibbs è data da $g(T,P,\mathbf{x}) = h(T,P,\mathbf{x}) - T s(T,P,\mathbf{x})$.

Alla fine si ottiene che, come abbiamo visto nel caso di componenti puri, il valore di una qualsiasi grandezza F si può sempre esprimere come la somma del suo valore ideale più uno scarto da tale valore ideale. Nel caso di miscele gassose, lo stato ideale è quello di miscela ideale di gas ideali e lo scarto si dice *residuo*,

$$\boxed{F = F^{gi} + F^R}, \quad (8.3.3)$$

mentre, nel caso di miscele liquide, lo stato di riferimento non può (ovviamente) essere quello di miscela ideale di gas ideali ed è invece quello di miscele ideali di liquidi, e lo scarto si dice *eccesso*:

$$\boxed{F = F^{id} + F^E}. \quad (8.3.4)$$

Derivando la (8.3.4) rispetto a N_i si vede che $\bar{f}_i = \bar{f}_i^{id} + \bar{f}_i^E$ e dunque per le grandezze molari parziali e per le grandezze molari parziali di eccesso valgono le stesse relazioni (5.7.7)-(5.7.13) che abbiamo ricavato per le rispettive grandezze molari di singolo componente.

Applicando la (8.3.4) per $F = G$, derivando rispetto a N_i si ottiene,

$$\boxed{\bar{g}_i = g_i^{id} + g_i^E}. \quad (8.3.5)$$

Ora, sostituendovi la (7.3.12), $\boxed{\bar{g}_i^{id} = g_i + RT \ln x_i}$, insieme alla definizione (5.7.18) di fugacità otteniamo:

$$\boxed{d \bar{g}_i^{id} = RT d \ln(f_i x_i)}. \quad (8.3.6)$$

Nel caso di gas ideale la fugacità coincide con la pressione e dunque,

$$\boxed{d \bar{g}_i^{id} = RT d \ln(P x_i)}. \quad (8.3.7)$$

I valori residui o di eccesso si possono calcolare utilizzando la (5.7.7),

$$\frac{g^R}{RT} = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P}, \quad (\text{a } T \text{ costante}). \quad (8.3.8)$$

Da qui, applicando le (5.7.8), si può risalire all'entalpia residua, in accordo con la (8.3.1),

$$\frac{h^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}. \quad (\text{a } T \text{ costante}) \quad (8.3.9)$$

e dunque a tutte le grandezze termodinamiche. Come visto, le stesse relazioni valgono anche per le relative grandezze molari parziali.

8.4 - Un caso semplice di miscela binaria.

Si consideri una miscela gassosa binaria il cui volume molare si possa approssimare con la equazione del viriale troncata al secondo termine,

$$z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \cong 1 + \frac{B(T)P}{RT}; \quad B = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}, \quad (8.4.1)$$

dove B_{jk} , in accordo con la meccanica statistica, è un coefficiente (dimensionalmente, B è un volume molare), che dipende dalla temperatura, proporzionale alla forza repulsiva tra molecole di tipo "j" e quelle di tipo "k". Con facili passaggi, si ottiene:

$$B = x_1 B_{11} + x_2 B_{22} + x_1 x_2 \delta_{12}; \quad \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}. \quad (8.4.2)$$

L'energia libera molare di Gibbs si calcola applicando la (8.3.3) e la (8.3.8):

$$g(T, P) = g^{gi}(T, P) + RT \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P} = g^{gi}(T, P) + BP, \quad (8.4.3)$$

dove,

$$g^{gi}(T, P, \mathbf{x}) = x_1 g_1^{gi} + x_2 g_2^{gi} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (8.4.4)$$

è l'energia libera molare di una miscela ideale di gas ideali. Si ottiene dunque la seguente equazione:

$$g(T, P, \mathbf{x}) = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + g^R(T, P, \mathbf{x}), \quad (8.4.5)$$

con

$$g_i(T, P) = g_i^{gi}(T, P) + B_{ii}P \quad \text{e} \quad g^R(T, P, \mathbf{x}) = RT\Psi(T, P)x_1 x_2;$$

dove

$$\Psi(T, P) = \delta_{12}(T)P/RT = [2B_{12}(T) - B_{11}(T) - B_{22}(T)]P/RT, \quad (8.4.6)$$

è un coefficiente di miscelazione non ideale, mentre g_1 e g_2 sono le energie libere molari dei componenti puri, pari al loro valore di gas ideale più la correzione dovuta alle forze intermolecolari.

Si noti che, partendo da questa espressione per l'energia libera molare, possiamo ricavare tutte le altre grandezze TD di interesse. Per esempio, il volume molare è dato da:

$$v(T, P, \mathbf{x}) = (\partial g / \partial P)_{T, \mathbf{x}} = x_1 v_1 + x_2 v_2 + v^R, \quad (8.4.7)$$

dove v_k sono i volumi molari dei componenti puri e v^R è il volume residuo,

$$v_k(T, P) = \left(\frac{\partial g_k}{\partial P} \right)_T = v_1^{gi} + B_{11}; \quad v^R(T, P, \mathbf{x}) = \left(\frac{\partial g^R}{\partial P} \right)_T = RT \frac{\partial \Psi}{\partial P} x_1 x_2 = \delta_{12} x_1 x_2. \quad (8.4.7a)$$

Nello stesso modo, possiamo determinare l'entalpia molare della miscela come:

$$h(T, P, \mathbf{x}) = -RT^2 \left(\partial(g / RT) / \partial T \right)_{P, \mathbf{x}} = x_1 h_1 + x_2 h_2 + h^R, \quad (8.4.8)$$

dove h_k sono le entalpie molari dei componenti puri e h^R è l'entalpia residua,

$$h_k(T, P) = -RT^2 \left(\frac{\partial(g_k / RT)}{\partial T} \right)_P; \quad h^R(T, P, \mathbf{x}) = -RT^2 \left(\frac{\partial(g^R / RT)}{\partial T} \right)_P, \quad (8.4.8a)$$

da cui,

$$h^R(T, P, \mathbf{x}) = -RT^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} x_1 x_2 = x_1 x_2 \left(\delta_{12} - T \frac{d\delta_{12}}{dT} \right) P.$$

Infine, l'entropia molare si può determinare come

$$s(T, P, \mathbf{x}) = \frac{h - g}{T} = x_1 s_1 + x_2 s_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + s^R, \quad (8.4.9)$$

dove s_k sono le entropie molari dei componenti puri e s^R è l'entropia residua,

$$s_k(T, P) = \frac{h_k - g_k}{T}; \quad s^R(T, P, \mathbf{x}) = \frac{h^R - g^R}{T} = -R \left(\Psi + T \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right) x_1 x_2 = -x_1 x_2 \frac{d\delta_{12}}{dT} P. \quad (8.4.9a)$$

Caso di miscela liquida binaria regolare e non ideale.

Si consideri una miscela liquida, in cui le proprietà termodinamiche non dipendono da P . Dunque, supponendo che $\boxed{\Psi = a/RT}$, con $a = \text{costante}$, l'energia libera molare diventa (si veda il caso precedente con $\delta_{12}P = a$):

$$\boxed{g(T, P) = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + ax_1 x_2}, \quad (8.4.10)$$

e i risultati visti si semplificano come

e

$$v(T, P) = x_1 v_1 + x_2 v_2 = v^{id} \Rightarrow \bar{v}_k = \bar{v}_k^{id} = v_k, \quad (8.4.11)$$

$$s(T, P) = x_1 s_1 + x_2 s_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = s^{id} \Rightarrow \bar{s}_k = s_k - R \ln x_k. \quad (8.4.12)$$

Tuttavia, l'entalpia di mescolamento non è nulla, poiché

$$h = x_1 h_1 + x_2 h_2 + ax_1 x_2 \Rightarrow \bar{h} = h_1 + ax_2^2; \bar{h}_2 = h_2 + ax_1^2, \quad (8.4.13)$$

che rivela che la miscela, nonostante la semplicità del caso, non è ideale, così che l'entalpia molare parziale non coincide con quella del componente puro. Quindi, in accordo con la definizione vista alla fine del Capitolo 7, la soluzione è detta *regolare*, poiché gli effetti volumetrici ed entropici di miscelazione sono quelli di miscela ideale, mentre quelli entalpici non lo sono.

8.5 - Correlazioni per l'energia libera di miscele liquide.

Come abbiamo visto, l'energia libera molare di una miscela regolare si può esprimere nel modo seguente:

$$g = g^{id} + g^E, \quad (8.5.1)$$

dove,

$$g^{id} = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (8.5.1a)$$

è l'energia libera di una miscela ideale, mentre g^E , detta *energia libera molare di eccesso*, esprime lo scostamento dall'idealità. Usando dati di equilibrio liquido-vapore, è possibile tracciare il grafico di g^E in funzione di x_1 . La più semplice rappresentazione di g^E è l'equazione di Margules a parametro singolo,

$$g^E = RT\Psi(T)x_1 x_2, \quad (8.5.2)$$

dove $\Psi(T)$ è una funzione della sola temperatura. Da qui deriviamo facilmente:

$$\bar{g}_1^E = \mu_1^E = RT\Psi(T)x_2^2; \quad \bar{g}_2^E = \mu_2^E = RT\Psi(T)x_1^2, \quad (8.5.3)$$

mostrando che, come deve essere,

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{g}_1^E = 0; \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} \bar{g}_2^E = 0, \quad (8.5.4)$$

mentre

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{g}_1^E = RT\Psi; \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{g}_2^E = RT\Psi. \quad (8.5.5)$$

Come abbiamo visto, l'equazione di Margules a parametro singolo ha una giustificazione fisica, essendo possibile derivarla a partire dall'espansione del viriale [vedi equazioni (8.4.5) e (8.4.6)]. Essa è in buon accordo coi dati sperimentali soltanto quando i componenti della miscela sono costituiti da molecole simili tra loro in volume, forma e caratteristiche chimiche. Quando ciò non accade, la generalizzazione più naturale dell'equazione di Margules a parametro singolo è la seguente espansione di Redlich-Kister:

$$g^E = RTx_1x_2 \sum_{k=0} \Psi_k(T) (x_1 - x_2)^k = RTx_1x_2 \left[\Psi_0(T) + \Psi_1(T)(x_1 - x_2) + \Psi_2(T)(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]. \quad (8.5.6)$$

Ovviamente, conoscendo un numero sufficiente di coefficienti Ψ_k , possiamo correlare qualunque curva g^E . In particolare, per $\Psi_{k>1} = 0$, otteniamo l'equazione di Margules a due parametri, per cui si ottiene la seguente relazione lineare per l'energia libera di eccesso, g^E/RTx_1x_2 ,

$$\boxed{\frac{g^E}{RTx_1x_2} = \Psi_{21}x_1 + \Psi_{12}x_2}, \quad \text{dove} \quad \Psi_{21} = \Psi_0 + \Psi_1 \quad \text{e} \quad \Psi_{12} = \Psi_0 - \Psi_1, \quad (8.5.7a)$$

da cui

$$\boxed{\begin{aligned} \mu_1^E &= \bar{g}_1^E = RTx_2^2 [\Psi_{12} + 2(\Psi_{21} - \Psi_{12})x_1], \\ \mu_2^E &= \bar{g}_2^E = RTx_1^2 [\Psi_{21} + 2(\Psi_{12} - \Psi_{21})x_2], \end{aligned}} \quad (8.5.7b,c)$$

Si noti che, nel limite di diluizione infinita,

$$\boxed{\Psi_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{g}_1^E / RT; \quad \Psi_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{g}_2^E / RT}. \quad (8.5.7d)$$

Un'altra correlazione molto usata è quella di Van Laar il quale ottenne l'energia libera molare di una soluzione regolare, in cui cioè sia il volume che l'entropia di eccesso siano nulli (e dunque $G^E = H^E = U^E$), e inoltre supponendo che sia la miscela che i suoi componenti obbediscano all'equazione volumetrica di Van der Waals,

$$\boxed{\left(\frac{g^E}{RTx_1x_2} \right)^{-1} = A_{21}^{-1}x_1 + A_{12}^{-1}x_2}, \quad (8.5.8a)$$

Dove, si dimostra, i coefficienti A_{12} e A_{21} sono legati ai parametri a e b di Van der Waals per i due fluidi,

$$A_{12} = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2; \quad A_{21} = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2.$$

Ovviamente, quando $A_{12} = A_{21} = \Psi^{-1}$, l'equazione di Van Laar si riduce a quella di Margules a parametro singolo. Da qui si ottiene:

$$\boxed{\mu_1^E = \bar{g}_1^E = RTA_{12} \left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2} \right)^{-2}, \quad \mu_2^E = \bar{g}_2^E = RTA_{21} \left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1} \right)^{-2}}. \quad (8.5.8b,c)$$

Anche in questo caso si ha, nel limite di diluizione infinita,

$$A_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{g}_1^E / RT; \quad A_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{g}_2^E / RT. \quad (8.5.8d)$$

Inoltre, nonostante A_{12} e A_{21} si possano ricavare dall'equazione di Van der Waals, è meglio determinarli utilizzando i dati sperimentali.

Oggi i modelli più usati per correlare dati sperimentali di energia libera molare in soluzioni liquide si basano sul modello UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical), introdotto da Abrams e Prausnitz nel 1975, e poi estesa in ASOG (Analytical Solution of Groups) e UNIFAC (UNIquac Functional-group Activity Coefficient)⁹. Nonostante UNIQUAC comprenda 6 parametri per ogni coppia di componenti, in realtà 4 di loro sono parametri di dimensione e forma, che possono essere ricavati da dati di struttura molecolare, mentre i rimanenti 2 sono parametri aggiustabili. Dunque UNIQUAC, come le correlazioni di Margules (quella a due parametri) e Van Laar¹⁰, presenta due parametri aggiustabili, col vantaggio che, avendo una solida base teorica, correla meglio i dati sperimentali. Tuttavia, va detto che UNIQUAC è piuttosto complessa, e richiede una vasta banca dati, coi parametri strutturali di tutti i componenti più usati, peraltro disponibili in tutti i codici di calcolo utilizzati per la progettazione di impianti chimici.

8.6 Fugacità di componente in sistemi a più componenti.

Come abbiamo visto nel **paragrafo 5.7**, le proprietà termodinamiche si descrivono in modo conveniente utilizzando la *fugacità*. L'idea parte dalla constatazione che in una miscela ideale il potenziale chimico è dato dalla (7.3.12),

$$d\mu_i^{id} = dg_i + RTd \ln x_i = RTd \ln(f_i x_i), \quad (8.6.1)$$

dove abbiamo considerato che l'energia libera molare di un componente puro, a meno di una costante additiva, è $g_i = RT \ln f_i$, dove $f_i(T, P)$ è la fugacità; in particolare, per un gas ideale, si ha $g_i^{si} = RT \ln P$. Dunque, qualunque sia il valore (finito) del riferimento si ha:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \mu_i(T, P, \mathbf{x}) = -\infty. \quad (8.6.2)$$

Si conclude allora che il potenziale chimico *non è utilizzabile di fatto qualora si riferisca a componenti in miscele a infinita diluizione, cioè con concentrazioni tendenti a zero*. Per evitare questo inconveniente, si rende allora necessario definire opportunamente, per i componenti "i" dei sistemi a più componenti, una funzione ausiliaria, detta fugacità di componente "i" ed indicata con \hat{f}_i , che elimini la singolarità detta. Tale funzione è sostanzialmente *una trasformata esponenziale del potenziale chimico*:

$$\left[\hat{f}_i = A(T) \exp(\mu_i / RT) \right], \quad \text{da cui} \quad \left[d\mu_i \Big|_T = RT d \ln \hat{f}_i \right], \quad (8.6.3)$$

e dunque,

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = 0. \quad (8.6.4)$$

Per i componenti di una *miscela ideale*, solida, liquida o gassosa che sia, si ha:

⁹ Altri modelli comunemente usati sono quello di Wilson e l'NRTL (Non Random Two Liquids).

¹⁰ Sono state proposte anche altre correlazioni, come quella di Wilson, Flory-Huggins e NRTL, ma non vengono considerate qui per ragioni di spazio.

$$\hat{f}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = x_i f_i(T, P) \quad (8.6.5)$$

in cui $f_i(T, P)$ è la fugacità del generico componente puro " i " nelle stesse condizioni (T, P) e nello stesso stato di aggregazione della miscela che si considera. In particolare, nel caso di miscele ideali di gas ideali, $f_i(T, P) = P$ e otteniamo:

$$\hat{f}_i^{gi}(T, P, \mathbf{x}) = x_i P, \quad (8.6.6)$$

Si richiede infine che le $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$ e le $f_i(T, P)$ siano congruenti al limite di componente puro:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = f_i(T, P). \quad (8.6.7)$$

In tal modo, le funzioni $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$ vengono a rappresentare una estensione delle $f_i(T, P)$ di componente puro ai componenti di sistemi con più componenti e dunque, tra l'altro, vengono ad avere le dimensioni fisiche di una pressione.

La definizione data conduce, in modo immediato, alla relazione,

$$\frac{\hat{f}_i(T, P_2, \mathbf{x}_2)}{\hat{f}_i(T, P_1, \mathbf{x}_1)} = \exp \left[\frac{\mu_i(T, P_2, \mathbf{x}_2) - \mu_i(T, P_1, \mathbf{x}_1)}{RT} \right]. \quad (8.6.8)$$

8.6.1 Variazioni della fugacità di componente con T e P .

- Variazione con P (T ed x costanti)**

Si ottiene introducendo l'operazione commutativa $(\partial/\partial N_i)_{TPN_j}$ nella equazione relativa alla miscela come insieme. Dalla relazione

$$\left(\frac{\partial G(T, P, \mathbf{N})}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{N}} = V(T, P, \mathbf{N}), \text{ ovvero } \left(\frac{\partial \mu_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{x}} = \bar{v}_i(T, P, \mathbf{x}),$$

si ottiene:

$$\mu_i(T, P_2, \mathbf{x}) - \mu_i(T, P_1, \mathbf{x}) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i(T, P_2, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, P_1, \mathbf{x})} \right) = \int_{P_1}^{P_2} \bar{v}_i(T, P, \mathbf{x}) dP$$

e quindi,

$$\hat{f}_i(T, P_2, \mathbf{x}) = \hat{f}_i(T, P_1, \mathbf{x}) \exp \left[\int_{P_1}^{P_2} \frac{\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x})}{RT} dP \right]. \quad (8.6.9)$$

- Variazione con T (P ed x costanti)**

Si ottiene, in modo analogo alla (6.3.7) per le fugacità di componente puro,

$$\hat{f}_i(T_2, P, \mathbf{x}) = \hat{f}_i(T_1, P, \mathbf{x}) \exp \left[\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{h}_i(T, P, \mathbf{x}) - h_i^*(T)}{RT^2} dT \right], \quad (8.6.10)$$

essendo, per le proprietà delle miscele ideali e per quelle del generico gas ideale:

$$\bar{h}_i(T, P, \mathbf{x}, \text{gas ideale}) = h_i^*(T).$$

8.6.2 Condizioni di equilibrio al trasferimento di materia

Considerati i risultati ottenuti in termini di potenziali chimici e il legame tra potenziale chimico di un componente e fugacità dello stesso componente, si deduce che, sotto i vincoli detti, nel caso in cui un componente sia presente in una miscela multifase, condizione necessaria perché il trasferimento libero isotermo e isobaro del generico componente "i" dalla fase α a quella β possa avvenire è che

$$\hat{f}_i^\alpha(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) > \hat{f}_i^\beta(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta) \quad (8.6.11)$$

e condizione necessaria di equilibrio allo stesso trasferimento è che

$$\hat{f}_i^\alpha(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) = \hat{f}_i^\beta(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta). \quad (8.6.12)$$

8.6.3 Coefficienti di fugacità e di attività.

Come nel caso a componente singolo, in una miscela gassosa si definisce la grandezza adimensionale,

$$\hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^{gi}(T, P, \mathbf{x})} = \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{x_i P}, \quad (8.6.13)$$

detta *coefficiente di fugacità* del componente i nella miscela. Dunque, dalle (8.3.5)-(8.3.7) otteniamo:

$$d\bar{g}_i - d\bar{g}_i^{ig} = d\bar{g}_i^R = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = RT d \ln \hat{\phi}_i; \quad (8.6.14)$$

integrando, considerando che a basse pressioni $\bar{g}_i^R = 0$ e $\hat{\phi}_i = 1$, si vede che:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{g}_i^R}{RT}. \quad (8.6.15)$$

Nel caso di miscela liquida, queste definizioni si modificano, perché lo stato ideale di riferimento è quello di miscela ideale liquida. Dunque si ottiene:

$$\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^{id}(T, P, \mathbf{x})} = \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{x_i f_i(T, P)}, \quad (8.6.16)$$

detta *coefficiente di attività* del componente i nella miscela. Inoltre, dalla definizione (8.3.6) di energia libera parziale molare di eccesso si ha:

$$\ln \gamma_i = \frac{\frac{-E}{g_i}}{RT}. \quad (8.6.17)$$

8.6.4 Relazione di Gibbs-Duhem

Relativamente a un sistema binario, l'equazione isoterma isobara di Gibbs-Duhem riferita ai potenziali chimici

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (8.6.18)$$

diventa, in termini di fugacità di componente,

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (8.6.19)$$

e, tramite le espressioni - appena date - di tali fugacità in termini di coefficienti di attività,

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0. \quad (8.6.20)$$

Identica relazione vale per i coefficienti di fugacità.

8.6.5 Limite diluito.

Tenuto del fatto che, come visto nel **paragrafo 7.4**, si è ammesso che i componenti "i" di tutti i sistemi di interesse si comportano idealmente nell'intorno sinistro di $x_i = 1$, si conclude che le stesse $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$, in tale intorno¹¹, devono essere linearizzabili in x_i nella forma (cosiddetta *legge di Lewis-Randall*):

$$\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = x_i f_i(T, P) \quad (\text{in un intorno sinistro finito di } x_i = 1) \quad (8.6.21)$$

Applicando la relazione di Gibbs-Duhem (8.6.19), si vede che dalla (8.6.21) otteniamo:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} x_2 \frac{d}{dx_2} \ln(x_2 f_2) = 1 \Rightarrow \lim_{x_1 \rightarrow 0} d \ln \hat{f}_1 = \frac{dx_1}{x_1} = d \ln x_1.$$

Quindi si vede che, in un intorno finito destro di $x_i=0$, la $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$ è anch'essa linearizzabile in x_i , ovvero ammette tangente finita e positiva (cosiddetta *Legge di Henry*):

$$\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = k_{i,m} x_i \quad (\text{in un intorno destro finito di } x_i = 0), \quad (8.6.22)$$

¹¹ Qualora tale intorno esista fisicamente, cosa che per esempio non è vera per componenti con solubilità limitata.

dove $k_{i,m}$ è una costante finita e positiva, detta *costante di Henry*, tipica della miscela considerata e non solo del componente " i " (dove il pedice " m ")¹². Ovviamente dalla (8.6.16) si ha:

$$k_{i,m}(T, P) = \gamma_i(x_i = 0) f_i(T, P). \quad (8.6.23)$$

In sintesi, nel punto $x_i=1$ (se esiste) sono vincolati sia i *valori* della \hat{f}_i che quelli della sua derivata; nel punto $x_i=0$ è vincolato il valore della \hat{f}_i e il segno della sua derivata. Le relazioni di definizione delle $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$, prima date, insieme alla conoscenza del modo di variare di μ_i con T, P ed \mathbf{x} permettono - come si vedrà più avanti - la valutazione della fugacità \hat{f}_i del generico componente " i " in qualsivoglia condizioni (T, P, \mathbf{x}) di qualsivoglia fase.

8.7 Valutazione di fugacità di componenti di miscele gassose.

Riassumiamo i risultati ottenuti.

- 1) Se nelle condizioni (T, P, \mathbf{x}) assegnate la miscela gassosa in esame può considerarsi miscela ideale di gas ideali¹³, si ha

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x}) &= x_i f_i^V(T, P) \quad (\text{in quanto miscela ideale}) \\ &= x_i P = P_i \quad (\text{in quanto il singolo gas puo' considerarsi ideale}) \end{aligned} \quad (8.7.1)$$

La grandezza $P_i=x_iP$, detta *pressione parziale* del gas " i " nella miscela gassosa considerata, rappresenta quindi la fugacità in miscela di quel componente, se la miscela può ritenersi miscela ideale di gas ideali, e rappresenta quindi una prima approssimazione della fugacità stessa in tutti gli altri casi di miscele gassose.

- 2) Se, nelle condizioni (T, P, \mathbf{x}) considerate, la miscela gassosa può considerarsi miscela ideale di gas reali¹⁴, si ha

$$\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x}) = x_i f_i^V(T, P). \quad (8.7.2)$$

Quindi, per valutare $\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x})$ è necessario valutare la fugacità $f_i^V(T, P)$ dei componenti puri gassosi nelle condizioni (T, P) della miscela, cosa che si può fare secondo i metodi esposti a suo tempo trattando delle fugacità di componenti puri gassosi e ricorrendo, in definitiva, ai coefficienti di fugacità $\varphi_i^V(T, P)$ di tali componenti. Si ottiene in definitiva

$$\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x}) = x_i \varphi_i^V(T, P) P. \quad (8.7.3)$$

¹² Quindi, dato che in generale $k_{i,m}(T, P, \mathbf{x}) \neq f_i(T, P)$, il componente i non ha comportamento ideale nell'intervallo destro di $x_i=0$, ma solo fugacità positiva e variabile linearmente con x_i .

¹³ Questa ipotesi, a temperature ordinarie e superiori e per qualsiasi composizione del generico sistema considerato, può ritenersi indicativamente valida a basse pressioni.

¹⁴ Questa ipotesi, a temperature ordinarie e superiori e per qualsiasi composizione del generico sistema considerato, può ritenersi indicativamente valida fino a medie pressioni.

- 3) Se, nelle condizioni (T, P, \mathbf{x}) considerate, la miscela gassosa *non* può ritenersi miscela ideale, è necessario ricorrere a una (o ad una sequenza di) correlazione volumetrica della miscela considerata nel dominio $(T, \mathbf{x}, P^* \div P)$. Per ragioni di convenienza di calcolo, come nel caso dei componenti puri, invece di fare uso della relazione che esprime la $(\partial \ln \hat{f}_i^V / \partial P)$ come tale, si preferisce ricorrere alla valutazione del coefficiente di fugacità $\hat{\phi}_i^V$ definito come $\hat{\phi}_i^V(T, P, \mathbf{x}) = \hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x}) / (x_i P)$, e poi scrivere la \hat{f}_i^V come

$$\boxed{\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{x}) = x_i \hat{\phi}_i^V(T, P, \mathbf{x}) P.} \quad (8.7.4)$$

Tale coefficiente di fugacità si valuta a partire dalla definizione (8.6.15), differenziando la (5.7.7),

$$\boxed{\ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{x}) = \int_0^P \left(\frac{\bar{v}_i P}{RT} - 1 \right) \frac{dP}{P}.} \quad (8.7.5)$$

Ad esempio, se si fa uso della correlazione volumetrica (esplicita in v)

$$v = \frac{RT}{P} + B; \quad B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}, \quad (8.7.6)$$

con $B_{ij} = B_{ji}$, nel caso di miscela binaria dalla (8.4.7) e (7.1.16) si ottiene,

$$\begin{aligned} \bar{v}_1 &= v_1 + \bar{v}_1^R; & v_1 &= \frac{RT}{P} + B_{11}; & \bar{v}_1^R &= x_2^2 \delta_{12}; \\ \bar{v}_2 &= v_2 + \bar{v}_2^R; & v_2 &= \frac{RT}{P} + B_{22}; & \bar{v}_2^R &= x_1^2 \delta_{12}, \end{aligned}$$

con $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$, e dunque,

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1 &= B_{11} + x_2^2 \delta_{12}, \\ \ln \hat{\phi}_2 &= B_{22} + x_1^2 \delta_{12}. \end{aligned}$$

Ciò mostra che nel coefficiente di fugacità $\hat{\phi}_1^V$ si tiene in conto sia lo scostamento B_{11} dall'idealità del componente puro, sia il termine $x_2^2 \delta_{12}$ di miscelazione non ideale. In generale, per miscele gassose multicomponenti, si ottiene,

$$\boxed{\ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{x}) = \left[2 \sum_j x_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT}.} \quad (8.7.7)$$

8.8 - Valutazione della fugacità di componenti di miscele liquide.

La valutazione della fugacità di componenti di miscele liquide potrebbe farsi, in linea di principio, come nel caso di miscele gassose, cioè attraverso l'uso di correlazioni volumetriche che descrivano adeguatamente e con continuità il comportamento della miscela che si considera dalle condizioni $(T, P=0, \mathbf{x})$ (e stato di aggregazione gassoso) fino alle condizioni (T, P, \mathbf{x}) di interesse (e stato di aggregazione liquido). Data la mancanza (almeno fino ad oggi) di correlazioni soddisfacenti in tal senso, si rinuncia alla valutazione delle \hat{f}_i^L fatte attraverso questo metodo e si preferisce una valutazione delle stesse grandezze che faccia uso di correlazioni di energia libera $g(T, P, \mathbf{x})$ della fase

liquida, dato che - al momento attuale - le correlazioni di energia libera $g(T,P,\mathbf{x})$ per le miscele liquide sono più soddisfacenti - ai fini detti - delle correlazioni volumetriche per le stesse miscele.

Dunque, si ricorre all'ausilio di dati sperimentali nel modo seguente. Anzitutto, esprimiamo l'energia libera molare e l'energia libera molare parziale (uguale alla derivata dell'energia libera rispetto a N_i) di una miscela come somma del loro valore di miscela ideale e del termine di eccesso,

$$g = g^{id} + g^E \quad \bar{g}_i = \bar{g}_i^{id} + \bar{g}_i^E, \quad (8.8.1)$$

dove

$$\bar{g}_i^{id} = g_i + RT \ln x_i.$$

Inoltre,

$$g = \sum_i x_i \bar{g}_i; \quad g^E = \sum_i x_i \bar{g}_i^E.$$

Ora definiamo il coefficiente di attività (8.6.16) e (8.6.17),

$$\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x})}{x_i f_i(T, P)}, \quad \text{con} \quad \ln \gamma_i = \frac{\bar{g}_i^E}{RT}, \quad (8.8.2)$$

da cui,

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i.$$

Alla fine troviamo:

$$\hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}) = x_i f_i(T, P) \gamma_i(T, P, \mathbf{x}); \quad \gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \exp\left(\frac{\bar{g}_i^E}{RT}\right). \quad (8.8.3)$$

In questa espressione, f_i è la fugacità del componente i -esimo puro nella fase liquida e dunque, applicando la (6.3.5)-(6.3.6),

$$f_i(T, P) = P_i^{sat}(T) \phi(T, P^{sat}(T)) \Phi \quad \text{dove} \quad \Phi = \exp\left(\frac{v^l(P - P^{sat})}{RT}\right) \quad (8.8.4)$$

è detto fattore di Poynting. Qui Φ è stato espresso nella sua forma semplificata, supponendo che il liquido sia incomprimibile.

Si conclude quindi che le \hat{f}_i^L possono esprimersi come correzione moltiplicativa delle \hat{f}_i di miscela ideale, tramite un coefficiente numerico ottenibile dalla g^E , ad esempio considerando la correlazione di Margules (8.5.7) o quella di Van Laar (8.5.8).

In particolare, per sistemi binari, si ha:

$$RT \ln \gamma_1(T, P, x_1) = g^E(T, P, x_1) + \frac{dg^E}{dx_1}(T, P, x_1)(1 - x_1) \quad (8.8.5a)$$

$$RT \ln \gamma_2(T, P, x_1) = g^E(T, P, x_1) - \frac{dg^E}{dx_1}(T, P, x_1)x_1 \quad (8.8.5b)$$

Infine, le relazioni facilmente ottenibili,

$$\left[\frac{\partial(G^E / RT)}{\partial T} \right]_{P,\mathbf{x}} = -\frac{H^E}{RT^2} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,\mathbf{x}} = V^E,$$

permettono poi di esprimere le derivate di $\ln \gamma_i$ rispetto a T e a P in termini di derivate di H^E e V^E rispetto ad N_i :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,\mathbf{x}} &= - \left[\partial \left(\frac{H^E}{RT^2} \right) / \partial N_i \right]_{T,P,N_{j \neq i}} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2}; \\ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,\mathbf{x}} &= \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT}. \end{aligned}$$

Per una conveniente trattazione delle \hat{f}_i in miscele liquide, conviene riferirsi ai seguenti due casi:

a) sistemi con componenti a miscibilità totale; b) sistemi con componenti che abbiano limiti di solubilità.

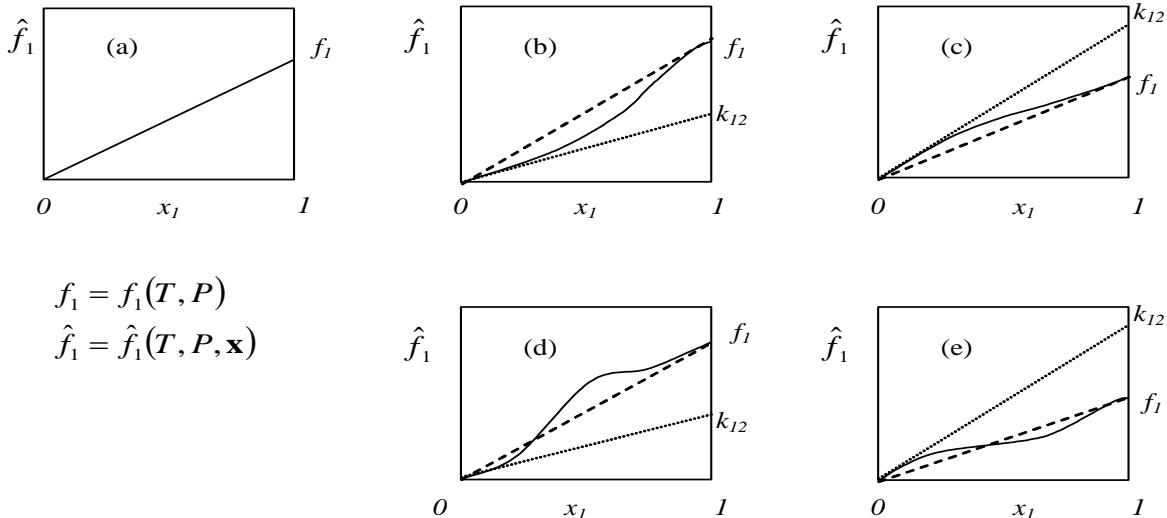


Figura 8.8.1 – Possibili andamenti dalla fugacità in miscela \hat{f}_1 del generico componente I di un sistema binario liquido con miscibilità totale.

(a) sistemi con componenti a miscibilità totale.

In questo caso, nelle condizioni (T,P) considerate, il sistema si mantiene monofasico al variare comunque di tutte le x_i nell'intervallo $[0,1]$.

Con riferimento ai grafici di fugacità riportati in **figura 8.8.1** e riferiti a sistemi binari¹⁵, una miscela può avere comportamento ideale (caso (a)) o comportamento non ideale (casi (b),(c),(d),(e)). In particolare, nel caso (b) c'è "difetto" di fugacità rispetto al caso ideale, nel caso (c) "eccesso" di fugacità e nei casi (d) ed (e) "difetto" in un certo intervallo ed "eccesso" nell'altro intervallo.

¹⁵ Ci si riferirà, per semplicità espositiva, a sistemi binari. Alcuni dei risultati esposti sono validi come tali anche per sistemi con più di due componenti, altri richiedono - per tale estensione - opportune modifiche. E' opportuno notare inoltre che molti dei risultati qui ottenuti possono estendersi adeguatamente alle miscele solide.

Come si è detto, caratteristica comune a tutti i casi sono i valori $\hat{f}_i(x_i=0)=0$ e $\hat{f}_i(x_i=1)=f_i$, insieme alla linearizzabilità delle stesse \hat{f}_i negli estremi¹⁶:

$$\boxed{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = x_i f_i(T, P)} \quad (\text{in un intorno sinistro finito di } x_i=1); \quad (8.8.6a)$$

$$\boxed{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = x_i k_{i,m}(T, P, \mathbf{x})} \quad (\text{in un intorno destro finito di } x_i=0). \quad (8.8.6b)$$

Si noti che mentre l'inclinazione della \hat{f}_i nell'intorno di $x_i=1$ dipende dalla proprietà $f_i(T, P)$ relativa ad "i" puro, l'inclinazione nell'intorno del punto $x_i=0$ dipende dalla proprietà $k_{i,m}(T, P, \mathbf{x})$ che è tipica della miscela considerata e non solo del componente "i" (dove il pedice "m")¹⁷. In base alla definizione del coefficiente di attività, queste relazioni si possono anche scrivere nella forma seguente.

$$\boxed{\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = 1} \quad (\text{in un intorno sinistro finito di } x_i=1); \quad (8.8.7a)$$

$$\boxed{\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = k_{i,m}(T, P, x_{k \neq i}) / f_i(T, P) > 0} \quad (\text{in un intorno destro finito di } x_i=0). \quad (8.8.7b)$$

Nel caso di miscele liquide binarie descritte con un singolo parametro, dalle (8.5.2), (8.5.3), (8.8.2) e (8.8.3) si ha: $g^E = RT\Psi x_1 x_2$, $\bar{g}_1^E = RT\Psi x_2^2$, $\bar{g}_2^E = RT\Psi x_1^2$, $\gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2)$, $\gamma_2 = \exp(\Psi x_1^2)$ e dunque: $\hat{f}_1 = x_1 f_1 \exp(\Psi x_2^2)$ e $\hat{f}_2 = x_2 f_2 \exp(\Psi x_1^2)$. Si vede che $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \hat{f}_1 = f_1$ e $\lim_{x_1 \rightarrow 1} d\hat{f}_1/dx_1 = f_1$, in accordo con la (8.8.7a), mentre $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \hat{f}_1 = 0$ e $\lim_{x_1 \rightarrow 0} d\hat{f}_1/dx_1 = f_1 e^\Psi$, da cui $k_{12} = f_1 e^\Psi$. Con riferimento ai grafici di fugacità riportati in **figura 8.8.1**, i casi (b) e (c), con deviazione negativa e positiva rispetto al comportamento ideale, corrispondono a miscele in cui, rispettivamente, $\Psi < 0$ e $\Psi > 0$.

(b) sistemi con componenti che abbiano limiti di solubilità¹⁸.

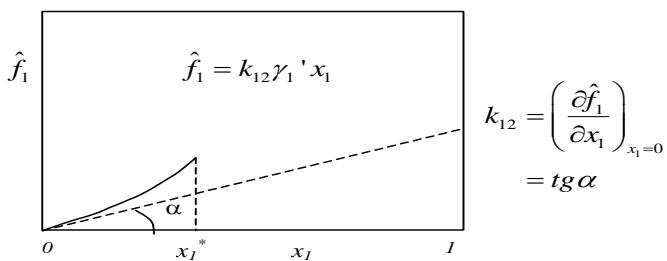


Figura 8.8.2 – Possibile andamento dalla fugacità in miscela \hat{f}_1 del soluto I in un solvente 2 per un sistema binario liquido con miscibilità limitata. Indicazione, sull'asse $x_I=0$, del valore numerico di k_{12} .

della loro fugacità rimane immutata:

In generale, si dice che un componente j di un sistema a più componenti ha limite di solubilità quando, nelle condizioni (T, P) considerate, perché il sistema sia omogeneo, deve avversi: $0 \leq x_j \leq x_j^* < 1$. Esempio di questi sistemi possono essere le soluzioni (liquide) di gas in liquidi, le soluzioni (liquide) di solidi in liquidi ecc. In tali sistemi, i grafici di fugacità dei componenti "i" che *non* hanno limiti di solubilità (detti solventi) sono del tutto analoghi a quelli visti nel caso precedente. Conseguentemente, anche l'espressione

¹⁶ Le due "leggi" citate *non* sono indipendenti: si dimostra infatti con l'equazione di Gibbs-Duhem che, se f_i ha un andamento lineare in un intorno sinistro di $x_i = 1$, anche f_2 ha andamento lineare nello stesso intorno.

¹⁷ Quindi, dato che in generale $k_{i,m}(T, P, \mathbf{x}) \neq f_i(T, P)$, il componente i *non* ha comportamento ideale nell'intervallo destro di $x_i=0$, ma solo fugacità positiva e variabile linearmente con x_i .

¹⁸ Si dice che un componente j di un sistema a più componenti ha limite di solubilità quando, nelle condizioni (T, P) considerate, perché il sistema sia omogeneo, deve avversi: $0 \leq x_j \leq x_j^* < 1$.

$$\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, P, \mathbf{x}) x_i f_i(T, P). \quad (8.8.8)$$

Per quanto riguarda invece i componenti "j" con solubilità limitata (detti "soluti"), la loro esistenza, allo stato di miscela liquida omogenea¹⁹, è limitata all'intervallo $(0, x_j^*)$, con $x_j^* < 1$, e lo stesso accade per tutte le proprietà ad essi riferite: in particolare, non esiste uno stato (T, P) in cui j è liquido puro e non esiste, conseguentemente, una fugacità $f_j(T, P)$ di tale stato²⁰ (vedi **figura 8.8.2**). Per la rappresentazione delle \hat{f}_j di tali componenti non si può ricorrere quindi a un fattore di scostamento moltiplicativo rispetto alla retta²¹ $\hat{f}_j(T, P, \mathbf{x}) = x_j f_j(T, P)$ e si ricorre allora a un fattore di scostamento moltiplicativo rispetto alla retta $\hat{f}_j(T, P, \mathbf{x}) = x_j k_{j,m}(T, P, x_{k \neq j})$, dato che $k_{j,m}(T, P, \mathbf{x})$ si riferisce a una situazione fisicamente esistente ed è quindi valutabile. Si pone allora, da $x_j = 0$ fino al limite di solubilità del componente "j":

$$\hat{f}_j(T, P, \mathbf{x}) = \gamma'_j(T, P, \mathbf{x}) x_j k_{j,m}(T, P, x_{k \neq j}). \quad (8.8.9)$$

La grandezza numerica $\gamma'_j(T, P, \mathbf{x})$ è detta coefficiente di attività del componente j, nelle condizioni (T, P, \mathbf{x}) considerate, nel sistema binario a miscibilità parziale considerato, *riferito alle proprietà di j in soluzione infinitamente diluita* (x_j tendente a zero)²².

Per come è stata definito e dovendo essere $\hat{f}_j = x_j k_{j,m}$ nell'intorno destro di $x_j=0$, il coefficiente detto deve soddisfare alla condizione

$$\gamma'_j(T, P, \mathbf{x}) = 1 \quad (\text{in un intorno destro finito di } x_j=0). \quad (8.8.10)$$

8.9 Determinazione sperimentale dei coefficienti di attività.

In generale, i parametri che compaiono nelle equazioni che rappresentano i γ vanno determinati sperimentalmente utilizzando - tramite una adeguata analisi numerica - misure eseguite su sistemi all'equilibrio.

Limitandoci a miscele binarie, si ritenga d'avere ottenuto nel modo detto un insieme di valori di γ_1 e di γ_2 in funzione della composizione x_1 e di poter ritenere che tali valori siano riferiti a situazioni d'equilibrio tutte alla stessa temperatura e pressione²³. Per ottenere da questi dati sperimentali due funzioni γ_1 e γ_2 TD-congruenti²⁴ conviene procedere nel modo seguente:

- 1) Dalle curve di equilibrio LV si determinano i coefficienti di attività, $\gamma_i = y_i P / x_i P_i^{sat}$.
- 2) Si costruisce per punti la funzione $g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$.

¹⁹ E' sostanzialmente corretto affermare che, ad esempio, il sale e la CO₂ quando sciolti in acqua sono liquidi perché le loro particelle, in queste condizioni, hanno cammini liberi medi e velocità tipiche delle particelle nello stato liquido.

²⁰ Ad esempio il sale e la CO₂ puri, in condizioni normali, sono rispettivamente solido e gassoso.

²¹ Che non è definibile perché non è definibile $f_j(T, P)$.

²² L'apice in γ'_j serve a distinguere questo coefficiente dai coefficienti γ_j riferiti alla retta $x_j f_j$.

²³ Questa precisazione è necessaria per coefficienti di attività derivanti da dati di equilibrio LV di sistemi binari, dato che in tali equilibri, al variare della composizione, non possono essere mantenute simultaneamente costanti T e P, com'è richiesto dalla equazione di Gibbs-Duhem isoterma isobara. In questo caso, l'equazione di Gibbs-Duhem isoterma isobara, a rigore, *non potrebbe essere usata*. In realtà, poi, viene spesso usata anche in questo caso, con risultati ovviamente approssimativi.

²⁴ La determinazione delle due singole funzioni γ_i eseguita direttamente dai dati sperimentali dà luogo - pressoché certamente - a funzioni γ_i non congruenti TD.

- 3) Si sceglie, tra le varie equazioni suggerite dalla letteratura, una equazione di g^E adatta al caso in oggetto. Ad esempio, si vede che spesso $g^E = RTx_1x_2(\Psi_{21}x_1 + \Psi_{12}x_2)$, soddisfa, anche se approssimativamente, i dati sperimentali, con $\Psi_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} g^E / RTx_1x_2$ e $\Psi_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} g^E / RTx_1x_2$.
- 4) Si ottimizzano, con metodi opportuni rispetto ai punti sperimentali ottenuti, i parametri che in tale equazione compaiono.
- 5) Si ottengono, per derivazione opportuna rispetto alle N_i o alle x_i , le espressioni dei $\ln \gamma_i$. Per come sono state ottenute²⁵, queste funzioni risultano tra loro congruenti nel senso di Gibbs-Duhem.

Si ripete che questo modo di procedere è preferibile a quello che comporta l'individuazione delle equazioni di approssimazione dei γ_i per confronto diretto coi valori dei γ_i ottenuti sperimentalmente, ciò che non assicura - come si è detto - la reciproca congruenza TD delle funzioni γ_i .

8.10 Uso di altre unità di concentrazione.

È noto che, per ragioni essenzialmente storiche, non sempre la concentrazione dei componenti di un sistema viene espressa tramite le variabili di concentrazione "canoniche" e numeriche x_i (frazioni molari). Più precisamente, e prevalentemente per i componenti a solubilità limitata (soluti) j , si fa ancora uso delle unità di concentrazione

M_j : molarità di j [= $(\text{massa per mole di } j) / (\text{volume in litri della soluzione})$]

m_j : molalità di j [= $(\text{massa per mole di } j) / (\text{massa in Kg di solvente})$]

Conseguentemente, anche alcune fugacità in miscela di soluti sono espresse come le $\hat{f}_j(M_j)$ o le $\hat{f}_j(m_j)$ anziché come le $\hat{f}_j(x_j)$. Corrispondentemente e rispettivamente si ha:

$$\begin{aligned}\hat{f}_j(M_j) &= \gamma_j'' k_{j,m}'' M_j, \quad k_{j,m}'' = \left(\frac{\partial \hat{f}_j}{\partial M_j} \right)_{M_j=0}; \\ \hat{f}_j(m_j) &= \gamma_j''' k_{j,m}''' m_j, \quad k_{j,m}''' = \left(\frac{\partial \hat{f}_j}{\partial m_j} \right)_{m_j=0},\end{aligned}$$

con

$$\lim_{M_j \rightarrow 0} \gamma_j'' = 1; \quad \lim_{m_j \rightarrow 0} \gamma_j''' = 1.$$

Dato che le \hat{f}_j devono essere invarianti rispetto alle unità di concentrazione usate per le loro rappresentazioni, si conclude che i coefficienti $\gamma_j', \gamma_j'', \gamma_j'''$ devono essere legati dalle relazioni:

$$\hat{f}_j = \gamma_j' x_j k_{j,m} = \gamma_j'' M_j k_{j,m}'' = \gamma_j''' m_j k_{j,m}'''.$$

²⁵ Si sta affermando che le funzioni γ_i ottenute per derivazione da una funzione g^E TD corretta, cioè con valore nullo agli estremi, sono necessariamente congruenti nel senso di Gibbs-Duhem.

Letture aggiuntive

- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics* (3rd ed.), Wiley, New York (1999). Nel capitolo 7 si trova una esposizione chiara, anche se non molto dettagliata, dei diversi modelli per correlare l'energia libera molare di miscele .
- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd ed.), Prentice Hall, New York (1999). Capitoli 4, 5, 6 e 7. Questo è il riferimento più completo e classico (la prima edizione, del solo Prausnitz, risale al 1969) per lo studio di miscele. Si noti il motto del libro: *Felix qui potuit rerum cognoscere causas.*
- K.S. Pitzer, *Thermodynamics* (III ed.), McGraw Hill, New York (1995). Capitoli 13 e 26. Questo è un testo classico (la prima edizione, risalente al 1923, fu scritta da Lewis e Randall).
- R. Rota, *Enciclopedia degli Idrocarburi*, V, Equilibri di Fase, pag. 95-122
- I. Kikic, *Enciclopedia degli Idrocarburi*, V, Equazioni di Stato, pag. 123-134.

8.11 Esercizi

E8.01 Per i componenti di una miscela binaria a una certa temperatura T si ha

$$\gamma_1 = \exp(x_2^2) \quad \text{e} \quad \gamma_2 = \exp(x_1^2)$$

a) Si verifichi la congruenza TD dei γ_i .

E8.02 Uno stupido ingegnere sostiene che i suoi dati sperimentali sull'equilibrio liquido-vapore di una miscela binaria vengono ben correlati assumendo che l'energia libera molare di eccesso sia esprimibile come: $g^E = 2RTA(T)\sqrt{x_1x_2}$.

- a) Si trovino i coefficienti di attività.
b) Si verifichi che i coefficienti di attività trovati sono congruenti. Può accadere che non lo siano?

E8.03 Se il coefficiente di attività del componente 1 di una miscela binaria a temperatura e pressioni date è dato da $\ln \gamma_1 = kx_2^2$, si determini γ_2 . Si determini inoltre l'energia libera molare g della miscela in funzione della sua composizione.

E8.04 Una miscela liquida binaria si può descrivere usando la correlazione a singolo parametro

$$g^E = RT\Psi(T)x_1x_2, \quad \text{con} \quad \Psi(T) = 2\left(2 - \frac{T}{T_C}\right)$$

dove $T_C = 400K$ è la temperatura critica. Si determini l'entalpia di eccesso h^E e si rappresenti sullo stesso grafico le curve $g^E/(RTx_1x_2)$ e $h^E/(RTx_1x_2)$ in funzione di T/T_C .

E8.05 Si consideri una miscela liquida binaria la cui energia libera molare di eccesso è uguale a $g^E = RT_0x_1x_2$, con $T_0 = 700K$ (costante). Si determini la temperatura massima in cui la miscela liquida si separa in due fasi.

Capitolo 9 L'Equilibrio di Fase in Sistemi Multicomponenti

9.1 Trasferimento di materia libero isotermo e isobaro.

Si consideri un sistema composto di due fasi α e β con n componenti. Tali fasi siano inoltre alla stessa pressione e alla stessa temperatura. Se, relativamente a un processo di trasferimento libero¹ isotermo e isobaro del generico componente "i" dalla fase α alla fase β , si impongono la diminuzione monotona della energia libera totale del sistema e la stazionarietà della stessa, si ottiene rispettivamente, come visto nella (7.2.10) e nella (7.2.11):

- come condizione necessaria perché possa avere luogo il trasferimento detto che

$$\boxed{\mu_i(T, P, \mathbf{x}^\alpha) > \mu_i(T, P, \mathbf{x}^\beta)}. \quad (9.1.1)$$

- come condizione necessaria d'equilibrio relativamente allo stesso trasferimento che²

$$\boxed{\mu_i(T, P, \mathbf{x}^\alpha) = \mu_i(T, P, \mathbf{x}^\beta)}. \quad (9.1.2)$$

Queste condizioni possono enunciarsi, rispettivamente, nei termini:

"Condizione necessaria perché possa avere luogo il trasferimento libero isotermo e isobaro di un componente i da una fase α a una fase β di un sistema a più componenti è che il potenziale chimico del componente considerato nella fase α sia **maggiore** di quello del medesimo componente nella fase β ".

"Condizione necessaria per l'equilibrio al trasferimento detto è che il potenziale chimico del componente considerato nella fase α sia **uguale** a quello del medesimo componente nella fase β ".

Il risultato trovato può estendersi come tale a sistemi composti da più di due fasi.

9.2 Estensione al caso di fasi con pressioni diverse.

Come abbiamo visto nel **Capitolo 7**, fermi restando gli altri vincoli (T costante e assenza di lavoro elettrico), si può dimostrare che i risultati appena enunciati sono generalizzabili a due fasi con pressioni diverse.

La dimostrazione parte, di necessità, dal criterio evolutivo generale, visto che, non essendo valido in questo caso il vincolo di pressione uniforme (e costante), *non si può* fare uso del criterio evolutivo ristretto in termini di G .

Si consideri (vedi **figura 9.2.1**) un sistema chiuso composto di due sottosistemi α e β , separati da una membrana semipermeabile che consente alla specie i di passare da una parte all'altra, pur mantenendo una differenza di pressione tra le due parti. I due sottosistemi sono collegati ad

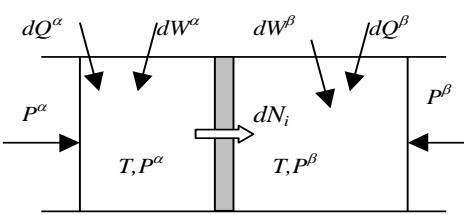


Figura 9.2.1

membrana semipermeabile che consente alla specie i di passare da una parte all'altra, pur mantenendo una differenza di pressione tra le due parti. I due sottosistemi sono collegati ad

¹ Quando ciò non dia luogo a confusione, questa parola è da intendersi come sinonimo della frase "in assenza di lavoro elettrico".

² Questi risultati sono stati dimostrati quando si è definito il potenziale chimico.

un'unica riserva termica, che mantiene la temperatura T costante, mentre ognuno di essi è collegato con una diversa sorgente di lavoro, che mantiene le pressioni costanti e rispettivamente uguali a P^α e P^β .

Supponiamo che una quantità di materia dN_i passi da α a β . Il principio evolutivo generale stabilisce che in corrispondenza a tale trasferimento si abbia

$$d\sigma = dS_{sist} + dS_{ris.term.} + dS_{ris.mecc.} = dS - \frac{dQ}{T} > 0, \quad (9.2.1)$$

dove dQ è il calore totale scambiato dal sistema con la sorgente termica a temperatura T . Dal principio di conservazione dell'energia, $dQ = dU - dW$, considerando che $dU = dU^\alpha + dU^\beta$, mentre $dW = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta$, si ottiene:

$$d\sigma > 0 \Rightarrow (dU^\alpha - TdS^\alpha + P^\alpha dV^\alpha) + (dU^\beta - TdS^\beta + P^\beta dV^\beta) < 0. \quad (9.2.2)$$

Per ogni funzione estensiva F , definita nel sottosistema α , possiamo scrivere:

$$dF^\alpha(T, P, \mathbf{N}) = \left(\frac{\partial F^\alpha}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{N}} dT + \left(\frac{\partial F^\alpha}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{N}} dP^\alpha + \sum \left(\frac{\partial F^\alpha}{\partial N_k} \right)_{T, P, \mathbf{N}} dN_k^\alpha, \quad (9.2.3)$$

e analogamente per la parte β . Poiché all'interno di ogni regione pressione e temperatura si mantengono costanti, e poiché $dN_i^\beta = -dN_i^\alpha = dN_i > 0$, si ottiene:

$$(\bar{u}_i^\alpha + P^\alpha \bar{v}_i^\alpha - T \bar{s}_i^\alpha) dN_i > (\bar{u}_i^\beta + P^\beta \bar{v}_i^\beta - T \bar{s}_i^\beta) dN_i$$

Quindi, essendo $\mu_i = \bar{u}_i + P\bar{v}_i - T\bar{s}_i$, concludiamo che

$$\mu_i(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) > \mu_i(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta) \quad (9.2.4)$$

è la condizione necessaria perché possa avere luogo il trasferimento - sotto i vincoli detti - di " i " dalla fase α alla fase β e che

$$\mu_i(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) = \mu_i(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta) \quad (9.2.5)$$

è la condizione necessaria di equilibrio relativo allo stesso trasferimento.

Queste relazioni sono necessarie per lo studio del trasferimento isotermo di una generica specie chimica attraverso una membrana permselettiva a tale specie, nei casi in cui esista una differenza di pressione³ tra le fasi separate dalla membrana. Il risultato trovato può estendersi come tale a sistemi composti da più di due fasi.

³ Tali casi sono la maggioranza.

9.3 Regola delle fasi in sistemi a più componenti.

Analogamente a quanto si è visto nel caso dei sistemi eterogenei a un componente, è di interesse conoscere il numero V di gradi di libertà dei sistemi all'equilibrio anche in molti problemi relativi a sistemi eterogenei a più componenti.

Nel seguito si dimostra che, per tali sistemi, se F è il numero delle fasi e C è il numero di componenti, si ha:

$$V = C - F + 2. \quad (9.3.1)$$

Dimostrazione:

		Numero
Variabili intensive per ciascuna fase α	$T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_C^\alpha$	$2+C$
Relazioni tra tali variabili per ciascuna fase	$\sum x_i^\alpha = 1$	I

Conseguentemente:

Numero di variabili intensive indipendenti per ciascuna fase:	$C + I$
Numero di variabili intensive indipendenti in totale:	$F(C + I)$

Relazioni indipendenti di equilibrio tra le fasi α_i :

$$T(\alpha_1) = T(\alpha_2) = \dots = T(\alpha_F) \quad (\text{in totale } F - 1) \quad (\text{equilibrio termico})$$

$$P(\alpha_1) = P(\alpha_2) = \dots = P(\alpha_F) \quad (\text{in totale } F - 1) \quad (\text{equilibrio meccanico})$$

$$\mu_i(\alpha_1) = \mu_i(\alpha_2) = \dots = \mu_i(\alpha_F) \quad (\text{in totale } F - 1); \quad i = 1, \dots, C \quad (\text{equilibrio chimico})$$

$$\text{Numero di relazioni indipendenti di equilibrio totale} = (F - I)(2 + C)$$

Essendo poi $\mu_i(\alpha_k) = \mu_i(T, P, \mathbf{x})$, i vincoli sui potenziali chimici equivalgono ad altrettanti vincoli sulle variabili (T, P, \mathbf{x}) . Si conclude che:

$$\begin{aligned} V &= (\text{numero di variabili intensive indipendenti}) - (\text{numero di vincoli tra tali variabili}) \\ &= F(C + I) - (F - 1)(C + 2) = C - F + 2 \quad (\geq 0) \end{aligned}$$

Si noti che, se per una certa fase α_k sono assenti uno o più⁴ componenti, il numero di variabili del sistema diminuisce di m (vengono a mancare m variabili di composizione), ma diminuisce di m anche il numero di vincoli (vengono a mancare m equazioni d'equilibrio) e quindi la conclusione ottenuta è di validità generale.

Si osservi infine che il numero di gradi di libertà del sistema può essere minore di quello determinato con la regola detta se, oltre ai vincoli generali considerati, sono presenti vincoli di natura particolare.

⁴ Indichiamo con m tale numero ($0 \leq m < C$)

9.4 Equilibrio chimico e stabilità.

Si consideri un sistema isolato, composto dal sistema aperto A di nostro interesse, da una riserva termica alla stessa temperatura del sistema A , da una riserva meccanica alla stessa pressione del sistema A e da una riserva di materia. Il principio evolutivo ci dice che una qualsiasi trasformazione virtuale può avvenire solo con un aumento della entropia del sistema isolato. A questo punto, procedendo come nel **Paragrafo 5.2.1**, otteniamo:

$$\delta\sigma = \delta S_A - \frac{\delta Q_A}{T} = \delta S_A - \frac{1}{T}(\delta U_A + P_A \delta V_A - \sum \mu_k \delta N_{k,A}) > 0, \quad (9.4.1)$$

dove $\delta N_{k,A}$ è la variazione del numero di moli del componente k nel sistema A . Dunque concludiamo che, in condizioni isoterme isobare, una trasformazione possibile di un sistema aperto deve soddisfare la seguente diseguaglianza:

$$\delta G_A - \sum \mu_k \delta N_{k,A} < 0, \quad (9.4.2)$$

dove $G=U-TS+PV$. Conseguentemente, la funzione $\delta G_A - \sum \mu_k \delta N_{k,A}$ deve essere minima all'equilibrio, cioè con derivata seconda positiva.

Come si è visto nel **Capitolo 5**, applicando questa diseguaglianza a sistemi chiusi, cioè con $\delta N_{k,A} = 0$, si dimostra che il calore specifico e la comprimibilità isoterma devono essere quantità positive. Usando la stessa tecnica, espandendo δG_A in termini di δN_i e considerando nulle le variazioni δT , δP e δN_j con $j \neq i$, otteniamo

$$\delta G_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial N_{i,A}} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \delta N_{i,A} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_A}{\partial N_{i,A}^2} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} (\delta N_{i,A})^2 + \dots$$

Sostituendo questa espansione nella (9.4.2) e considerando che $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,N}$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} > 0. \quad (9.4.3)$$

Dunque, considerando che⁵ $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = [(1-x_i)/N] (d\mu_i / dx_i)_{T,P}$, si conclude che la condizione di stabilità chimica si può esprimere nel modo seguente:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{cioè,} \quad \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{T,P} > 0. \quad (9.4.4a,b)$$

(si ricordi che $\hat{f}_i \propto \exp(\mu_i / RT)$). Dunque, nelle miscele, oltre alle due diseguaglianze viste nel **Capitolo 5**, deve valere anche la condizione che il potenziale chimico, e quindi la fugacità, di un componente generico i della miscela sia una funzione monotona crescente della sua concentrazione.

⁵Infatti, da $Nx_I = N_I$ e $N dx_I = (1-x_I) dN_I$, si ottiene: $dx_I/dN_I = (1-x_I)/N$.

Si noti che le derivate nelle (9.4.4) vanno intese come derivate totali dovute ad una variazione di x_i a T e P costanti, considerando che al variare di x_i variano anche le frazioni molari di tutti gli altri componenti (non si può cioè ritenere che, come si fa per le derivate parziali rispetto a N_i , rimangano costanti le altre N_j , per $j \neq i$). Ad esempio, nel caso di una miscela binaria, si ha: $dx_1 = -dx_2$; dunque dalla (9.4.4a) $d\mu_1/dx_1 + d\mu_2/dx_2 > 0$, otteniamo $d\mu/dx_1 > 0$, dove $\mu = \mu_1 - \mu_2 > 0$ è la differenza tra i potenziali chimici. Ora, partendo da $(dg)_{T,P} = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 = \mu dx_1$ otteniamo: $(dg/dx_1)_{T,P} = \mu$, da cui appare come la variabile termodinamicamente coniugata alla frazione molare x_1 non sia il rispettivo potenziale chimico μ_1 , bensì, $\mu = \mu_1 - \mu_2$. Derivando questa relazione, si ha: $(d^2g/dx_1^2)_{T,P} = (d\mu/dx_1)_{T,P} > 0$, da cui, generalizzando questo risultato a sistemi a più componenti, concludiamo che la condizione di stabilità (9.4.4) può essere scritta anche nel modo seguente:⁶

$$\left(\frac{d^2g}{dx_i^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (9.4.5)$$

Ciò indica che l'energia libera molare deve essere una funzione concava della concentrazione di uno qualsiasi dei suoi componenti.

9.4.1 Miscelazione e separazione di fase.

La condizione di stabilità termodinamica che abbiamo dimostrato può essere facilmente interpretata graficamente. Si consideri una miscela binaria in cui la variazione di energia libera dovuta alla miscelazione isoterma e isobara,

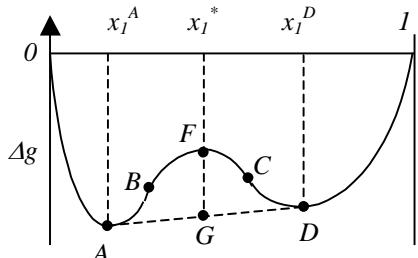


Figura 9.4.1

$$\Delta g_{mix} = g - (x_1 g_1 + x_2 g_2), \quad (9.4.6)$$

abbia una parte convessa (vedi **figura 9.4.1**), compresa tra i due punti di flesso B e C . Poiché in questo caso non c'è variazione di composizione, la condizione (9.4.2) si può scrivere:

$$\Delta g_{mix} \leq 0, \quad (9.4.7)$$

indicando che l'energia libera del sistema, in condizioni isoterme e isobare, tende ad un minimo. Se ad una concentrazione x_1^* , compresa fra i punti A e D di tangenza comune sulla curva dell'energia libera, rimanesse omogenea, la sua energia libera sarebbe quella del punto F . Tuttavia, è facile vedere che, quando la miscela si separa in due fasi con concentrazioni x_1^A e x_1^D e in proporzioni determinabili con un bilancio di massa (regola della leva), l'energia libera della miscela diventa quella del punto G . Questo punto rappresenta il valore minimo di energia raggiungibile dal sistema, compatibilmente con la sua composizione. Dunque, poiché l'energia libera del sistema, in condizioni isoterme e isobare, tende ad un minimo, concludiamo che il punto F è termodinamicamente instabile e che in tali condizioni il sistema si separa nelle due fasi aventi concentrazioni x_1^A e x_1^D .

La dimostrazione formale di queste affermazioni comporta il dimostrare che

⁶ Si arriva alla stessa conclusione considerando che $(d^2g/dx_1^2)_{T,P} = (d\mu_1/dx_1)_{T,P}/x_2 > 0$

$$\mu_1^A = \mu_1^D; \quad \mu_2^A = \mu_2^D, \quad (9.4.8)$$

dove i pedici 1 e 2 identificano i due componenti della miscela, mentre gli apici si riferiscono ai punti di **figura 9.4.1**. Sottraendo membro a membro i termini delle (7.1.16),

$$\begin{aligned} \mu_1^A &= g^A + (1-x_1^A) \left(\frac{dg}{dx_1} \right)^A = \mu_1^D = g^D + (1-x_1^D) \left(\frac{dg}{dx_1} \right)^D \\ \mu_2^A &= g^A - x_1^A \left(\frac{dg}{dx_1} \right)^A = \mu_2^D = g^D - x_1^D \left(\frac{dg}{dx_1} \right)^D, \end{aligned}$$

dove $dg/dx_1 = \mu_1 - \mu_2$, otteniamo: $(dg/dx_1)^A = (dg/dx_1)^D$. Questo risultato mostra che le tangenti alla curva dell'energia libera prese in due punti in equilibrio fra loro devono coincidere. Sostituendo questo risultato nella prima delle equazioni scritte sopra si conclude:

$$\left(\frac{dg}{dx_1} \right)^A = \left(\frac{dg}{dx_1} \right)^D = \frac{g^A - g^D}{x_1^A - x_1^D}, \quad (9.4.9)$$

che è l'equazione della tangente di **figura 9.4.1**.

Questa analisi ci ha permesso di confermare che, in accordo con la (9.4.5), una miscela le cui condizioni di temperatura, pressione e composizione siano tali che $(d^2g/dx_1^2)_{T,P} < 0$ è termodinamicamente instabile (e analogamente $(d^2g/dx_2^2)_{T,P} < 0$). Ciò significa che essa non può restare omogenea e si separa invece in due fasi, le cui composizioni sono uguali alle ascisse dei punti di tangenza comune nella curva dell'energia libera.

Ora mostriamo che le quantità relative delle due fasi si possono determinare applicando un bilancio di materia che dà luogo alla cosiddetta regola della leva. Infatti, supponendo di avere n^* moli di una miscela di composizione x^* si trova banalmente che

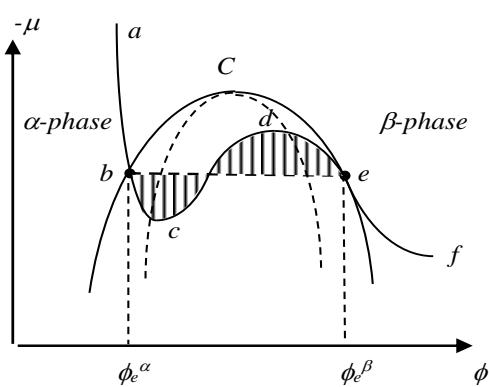


Figura 9.4.2

$$\begin{aligned} x_1^* n^* &= x_1^A n^A + x_1^D n^D \\ x_2^* n^* &= x_2^A n^A + x_2^D n^D \end{aligned} \quad (9.4.10)$$

Sommendo queste equazioni si trova che $n^* = n^A + n^D$ (conservazione della massa) da cui, eliminando n^* troviamo

$$\frac{n^A}{n^D} = \frac{x_1^D - x_1^*}{x_1^* - x_1^A}, \quad (9.4.11)$$

che è la cosiddetta regola della leva, identica alla (6.7.8).

L'analisi condotta in questo capitolo è sostanzialmente identica a quella del **capitolo 6.7**, sostituendo al posto del volume specifico v la concentrazione $\phi = x_1$ e al posto dell'energia libera di Helmholtz a l'energia libera di Gibbs, g . Infatti, la condizione di equilibrio tra le fasi nel caso di un

sistema a componente singolo è l'uguaglianza tra le pressioni delle due fasi, con $P = -(\partial a / \partial v)_T$, mentre in una miscela binaria tale condizione impone l'uguaglianza tra i potenziali chimici, con $\mu = (\partial g / \partial \phi)_T$, dove $\mu = \mu_1 - \mu_2$. Dunque la curva $(v-P)$ di **figura 6.7.1** corrisponde alla curva $(\phi - \mu)$ di **figura 9.4.2**, in cui i punti b ed e rappresentano punti di equilibrio delle due fasi (liquide o solide) coesistenti, α e β , mentre i punti c e d rappresentano i punti spinodali, in cui $d^2g/d\phi^2 = d\mu/d\phi = 0$. Inoltre, la condizione di stabilità (5.4.6) $\kappa_T > 0$ (cioè $(\partial P / \partial v)_T < 0$) diventa $(\partial \mu / \partial \phi)_T > 0$, cioè la (9.4.4). Infine, lungo la linea $b-e$ di equilibrio tra le due fasi pressione, temperatura e potenziale chimico sono costanti. Dunque, definendo un potenziale termodinamico generalizzato,

$$\boxed{\Phi = g - \mu\phi}, \quad (9.4.12)$$

con

$$\boxed{d\Phi = -sdT + vdP - \phi d\mu}, \quad (9.4.13)$$

il potenziale chimico μ (in quelle condizioni di T e P) nei punti di equilibrio si può determinare imponendo che il potenziale generalizzato sia lo stesso nelle due fasi,

$$\Phi^\beta - \Phi^\alpha = \int_b^e d\Phi = 0. \quad (9.4.14a)$$

cioè ritroviamo la regola di Maxwell,

$$\boxed{\int_b^e \phi d\mu = \int_b^e \phi \left(\frac{d\mu}{d\phi} \right)_{T,P} d\phi = 0} \quad (9.4.14b)$$

che stabilisce che le regioni tratteggiate della figura abbiano la stessa area. In questo modo, si determinano le composizioni delle due fasi all'equilibrio, ϕ_e^α e ϕ_e^β .

Ripetendo questo processo a diverse temperature, gli insiemi dei punti di equilibrio e di quelli spinodali costituiscono le due curve di **figura 9.5.1**.

9.4.2 Stabilità di miscele liquido-vapore a bassa pressione.

Si consideri una miscela binaria in cui sia presente una fase liquida in equilibrio con una fase vapore, per pressioni sufficientemente basse da poter assumere che il vapore sia una miscela ideale di gas ideali. Dunque, dalla (9.4.5), cioè $(d^2g/dx_1^2)_{T,P} > 0$, dove x_1 indica la composizione della fase liquida, con $(dg/dx_1)_{T,P} = \mu_1 - \mu_2$, ovvero,

$$\frac{d^2g}{dx_1^2} = \frac{d\mu_1}{dx_1} - \frac{d\mu_2}{dx_1} = RT \left[\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} \right] > 0,$$

e considerando che la fugacità del componente 1 (la stessa in fase liquida e in fase vapore) è $\hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V = y_1 P$, dove y_1 è la composizione della fase vapore, otteniamo:

$$\frac{1}{y_1} \frac{dy_1}{dx_1} - \frac{1}{y_2} \frac{dy_2}{dx_1} = \frac{1}{y_1 y_2} \frac{dy_1}{dx_1} > 0.$$

Quindi, concludiamo che il I criterio di stabilità per miscele binarie liquido-vapore è il seguente:

$$\frac{dy_1}{dx_1} > 0. \quad (9.4.15)$$

Inoltre, dalla relazione di Gibbs-Duhem, $x_1 d \ln \hat{f}_1 / dx_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 / dx_1 = 0$, si ottiene,

$$x_1 \frac{d \ln(y_1 P)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln(y_2 P)}{dx_1} = 0, \text{ da cui, } \frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} = \left(\frac{x_2}{y_2} - \frac{x_1}{y_1} \right) \frac{dy_1}{dx_1}.$$

dove abbiamo considerato che $y_2 = 1 - y_1$. Quindi:

$$\frac{1}{P(y_1 - x_1)} \frac{dP}{dx_1} = \frac{1}{y_1 y_2} \frac{dy_1}{dx_1} > 0,$$

dove abbiamo considerato che $dy_1/dx_1 > 0$. Dunque, $(y_1 - x_1)$ e dP/dx_1 hanno lo stesso segno. Infine, considerando che poiché $dP/dy_1 = (dP/dx_1)/(dy_1/dx_1)$, vediamo che dP/dx_1 e dP/dy_1 hanno lo stesso segno; dunque, possiamo concludere che il II criterio di stabilità per miscele binarie liquido-vapore è il seguente:

$$(y_1 - x_1), dP/dx_1 \text{ e } dP/dy_1 \text{ hanno lo stesso segno}. \quad (9.4.16)$$

In particolare nei punti, cosiddetti, azeotropici, in cui la composizione del liquido è uguale a quella del vapore, $y_1^{az} = x_1^{az}$ e dunque $(dP/dx_1)^{az} = (dP/dy_1)^{az} = 0$. Ciò significa che gli azeotropi sono punti di massimo o di minimo nelle curve $P-x_1$ e $P-y_1$.

9.5 Le curve di equilibrio.

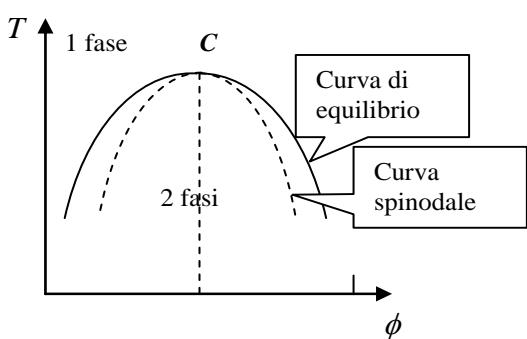


Figura 9.5.1

Lo stato “intrinsico” di un corpo composto di particelle identiche, cioè di un sistema ad un componente, viene determinato, in TD, dai valori di due grandezze opportune, per esempio, P e T . Per determinare invece lo stato “intrinsico” di un sistema di due componenti (*miscela binaria*) è necessario che siano assegnate tre grandezze, per esempio, P , T e la concentrazione di uno dei due componenti. Il discorso si estende facilmente al caso di un sistema con più di due componenti. L’unità di concentrazione “canonica” in ingegneria chimica è la frazione molare, definita come rapporto tra la massa molare di un componente e la somma delle masse molari

di tutti i componenti presenti nella miscela. Indicheremo con x la n-pla di queste frazioni molari, essendo evidente che ogni x_k può assumere valori tra 0 e 1. In particolare, lo stato di un sistema binario si può allora rappresentare con un punto dello spazio (T, P, x_1) .

Secondo la regola delle fasi, un sistema di due componenti può essere composto al più da quattro fasi in contatto. Il numero di gradi di libertà di un tale sistema è allora pari a due se sono presenti due fasi, a uno se sono presenti tre fasi e a zero per quattro fasi. Pertanto, gli stati in cui due fasi si trovano in mutuo equilibrio possono essere rappresentati con punti che formano una superficie in un sistema di coordinate tridimensionale; gli stati con tre fasi (punti tripli) vengono rappresentati con punti su una linea (chiamata *linea dei punti tripli o linea a tre fasi*), e gli stati con quattro fasi vengono rappresentati con punti isolati.

Ricordiamo che, nel caso dei sistemi ad un componente, gli stati in cui due fasi si trovano in equilibrio sono rappresentati da una linea sul diagramma $P-T$; ciascun punto di questa linea individua la pressione e la temperatura delle due fasi in equilibrio (che sono le stesse nelle due fasi).

Quanto ai punti giacenti da una e dall'altra parte della curva, essi rappresentano stati di equilibrio omogeneo monofasico del sistema considerato. Se invece sugli assi coordinati si riportano la temperatura e il volume, l'equilibrio delle fasi è rappresentato da una curva i cui punti interni sono degli stati in cui si ha una separazione in due fasi rappresentate dai punti di intersezione della retta $T = \text{costante}$ con la curva di equilibrio.

Una situazione analoga si verifica nel caso delle miscele. Per miscele binarie, riportando sugli assi coordinati i valori di P , T e del potenziale chimico di uno dei componenti (ad esempio del componente “1”) (cioè delle grandezze aventi gli stessi valori nelle fasi in contatto), l'equilibrio delle due fasi sarà dato da una superficie, ciascun punto della quale determina la terna P , T , μ_1 per le due fasi che si trovano in equilibrio. Nel caso di tre fasi, i punti che rappresentano il loro equilibrio (punti tripli) appariranno alle curve di intersezione delle superfici di equilibrio bifasico, due a due.

Tuttavia, come già visto, è scomodo usare le variabili P , T , μ_1 , e nel seguito utilizzeremo come variabili indipendenti le grandezze P , T , x_1 . L'equilibrio tra due fasi con queste variabili è dato da una superficie i cui punti di intersezione con la retta $P = \text{costante}$, $T = \text{costante}$ rappresentano gli stati delle due fasi in contatto per P e T assegnati (cioè ne determinano le concentrazioni che sono in generale diverse nelle due fasi). I punti che si trovano su questa retta tra due punti di intersezione sono degli stati in cui il corpo omogeneo è instabile e in cui si ha quindi la separazione in due fasi (rappresentate dai punti di intersezione).

Più avanti rappresenteremo diagrammi bidimensionali riportando sugli assi coordinati P e x_1 oppure T e x_1 ; si possono tracciare in tali coordinate le linee di intersezione della superficie di equilibrio con i piani di temperatura o di pressione costanti. Chiameremo queste linee *curve di equilibrio*.

9.5.1 Punti critici.

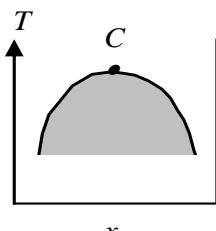


Figura 9.5.1

Consideriamo un generico punto della curva di equilibrio in cui le concentrazioni delle due fasi sono uguali. Se in tal punto tutte le altre proprietà delle due fasi sono uguali, il punto si dice *punto critico*.

Nell'intorno del punto critico la curva di equilibrio ha la forma rappresentata nella **Figura 9.5.1**, oppure una forma simile, in cui il punto critico C è un punto di massimo o di minimo (sull'asse delle ascisse si riporta x_1 e sull'asse delle ordinate P o T ; la curva è allora l'intersezione della superficie di equilibrio con i piani rispettivamente di temperatura costante o di pressione costante). I punti che si trovano all'interno di questa curva (nel dominio ombreggiato) rappresentano un dominio di stati in cui avviene la separazione in due fasi;⁷ le concentrazioni in queste fasi sono determinate dai punti di intersezione della curva con la retta orizzontale passante per il punto che si considera. Le due fasi diventano una sola fase nel punto critico C . Come nel caso di sistema ad un componente, tra due punti qualsiasi si può effettuare una transizione continua per ogni cammino passante fuori del dominio tratteggiato e aggirante il punto critico.

Come si vede dalla **Figura 9.5.1**, nell'intorno del punto critico esistono stati in cui due fasi con concentrazioni arbitrariamente vicine x e $x+dx$ si trovano in mutuo equilibrio. Per fasi simili la condizione di equilibrio ha la forma

$$\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1(T, P, x_1 + dx_1),$$

⁷ Dunque, a rigore, gli stati rappresentabili nel diagramma di stato con punti all'interno della regione tratteggiata non esistono come stati omogenei.

dove μ_I è il potenziale chimico di una delle sostanze della miscela. Di qui si vede che nel punto critico deve essere verificata la condizione

$$\left(\frac{d\mu_I}{dx_I} \right)_{T,P} = 0. \quad (9.5.1)$$

Questa condizione è identica a quella vista nel capitolo precedente. Si noti che in questa relazione si intende con μ_I il potenziale chimico di qualsiasi sostanza che fa parte della miscela e con x_I la concentrazione dello stesso componente in seno alla miscela. In una miscela binaria, tuttavia, le due condizioni che si ottengono considerando il potenziale chimico dell'uno o dell'altro componente sono di fatto equivalenti, come si può facilmente vedere applicando l'equazione di Gibbs-Duhem. Dunque, in sostanza, si può stabilire una similitudine tra il punto critico di una miscela binaria e quello di un sistema ad un componente, sostituendo il volume molare v e la pressione (o la temperatura) del componente puro con la composizione x_I e il potenziale chimico μ_I del componente I nella miscela.

9.5.2 Miscele diluite.

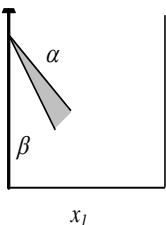


Figura 9.5.2

Studiamo ora le proprietà delle curve di equilibrio per piccole concentrazioni, quando una delle sostanze della miscela è in quantità notevolmente minore dell'altra (cioè con x_I vicino a zero o a uno). È stato mostrato che, per piccole concentrazioni, la differenza tra le temperature di equilibrio tra le fasi delle soluzioni e della sostanza pura (per una stessa pressione) è proporzionale alla differenza tra le concentrazioni delle due fasi. Lo stesso vale per le pressioni ad una stessa temperatura. Inoltre, è stato mostrato che, per piccole concentrazioni, il rapporto tra le concentrazioni delle due fasi dipende solo da P e T , e pertanto questo rapporto può ritenersi costante nell'intorno di $x_I = 0$. Da tutto quanto detto segue che, per piccole concentrazioni, le curve di equilibrio hanno la forma rappresentata nella **Figura 9.5.2**, cioè sono composte di due rette intersecantesi sull'asse delle ordinate (o una forma analoga quando le rette sono dirette verso l'alto). La regione ombreggiata compresa tra le due rette è la regione di separazione in fasi, mentre le regioni sopra e sotto le due rette sono le regioni omogenee tipiche dell'una o dell'altra fase, (α o β).

9.5.3 Punti tripli.

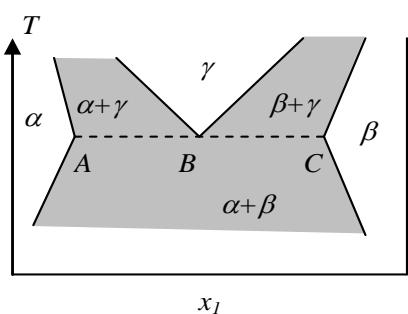


Figura 9.5.3

All'inizio di questo paragrafo è stato detto che un sistema binario può presentare tre fasi in contatto. Rappresentati in un diagramma a P (o T) costanti, le curve dei punti tripli diventano punti. Nell'intorno del punto triplo, le curve di equilibrio hanno la forma rappresentata nella **Figura 9.5.3**. Infatti, all'equilibrio tutte e tre le fasi hanno la stessa pressione e temperatura. Pertanto, i punti A , B , C che ne determinano le concentrazioni si trovano su una stessa retta parallela all'asse delle ascisse. Il punto A , che determina la concentrazione della fase α nel punto triplo, è il punto di intersezione tra la curva di equilibrio $\alpha\gamma$ tra le fasi α e γ e la curva di equilibrio $\alpha\beta$ tra le fasi α e β . Analogamente, i punti B e C sono le intersezioni delle curve di equilibrio $\alpha\gamma$ e $\beta\gamma$ (punto B) e delle curve di equilibrio $\beta\gamma$ e $\alpha\beta$ (punto C). I punti A , B e C sono ovviamente i punti di intersezione del piano T

$= \text{costante}$ (oppure $P = \text{costante}$) con le tre linee sulla superficie di equilibrio. Tra queste linee chiameremo linea dei punti tripli o linea a tre fasi quella che corrisponde al punto B . Le regioni α , β e γ rappresentano gli stati delle diverse fasi. La regione $\alpha+\gamma$ è la regione di separazione tra le fasi α e γ ; mentre le regioni $\beta+\gamma$ e $\alpha+\beta$ sono, rispettivamente, la regione di separazione tra le fasi β e γ e quella tra le fasi α e β . La regione γ deve evidentemente essere disposta interamente sopra la retta ABC (o interamente sotto ABC).

9.6 I diagrammi di stato.

In questo paragrafo saranno considerati i tipi principali di curve di equilibrio: A differenza del paragrafo precedente, ne studieremo la forma non soltanto nell'intorno di punti particolari, ma anche nel loro insieme. Queste curve (che si chiamano anche *diagrammi di stato*) possono avere le forme più svariate ma, nella maggioranza dei casi, tali forme si possono ricondurre a uno dei tipi indicati nel seguito o a una loro combinazione. Le parti ombreggiate in tutti questi diagrammi sono sempre domini di separazione in fasi e quelle non ombreggiate domini di stati omogenei. I punti di intersezione delle rette orizzontali con le curve che delimitano i domini di separazione in fasi determinano la composizione delle fasi in cui il dominio è stato separato (con P e T assegnati). Le quantità relative delle due fasi sono ottenibili allora dalla stessa “regola della leva” di cui si è parlato in precedenza.

Per fissare le idee, parleremo dei diagrammi T, x_I dove $x=x_I$; gli stessi tipi di diagrammi sono possibili anche in coordinate P, x_I . La concentrazione x_I è posta sull'asse delle ascisse e varia da 0 a 1. Infine, in genere, per una miscela binaria, si suppone che il componente I , rappresentato nel diagramma di fase, sia quello più volatile.

9.6.1 Fasi a miscibilità totale.

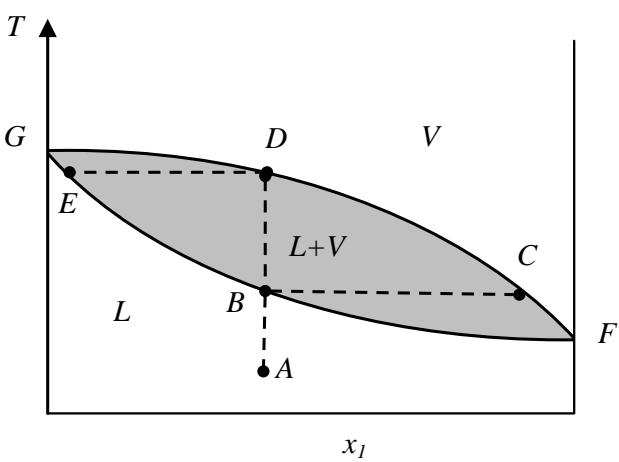


Figura 9.6.1

In questo caso, abbiamo due fasi completamente miscibili; ciascuna delle quali può essere presente con una concentrazione qualsiasi. Nel caso più semplice in cui le curve non hanno né massimi né minimi interni, il diagramma di stato ha la forma rappresentata nella **Figura 9.6.1** (il cosiddetto *sigaro*). Come si è detto, generalmente si sceglie come x_I la concentrazione del componente più volatile, così che la temperatura di ebollizione della miscela per $x_I=1$ è minore di quella per $x_I=0$.

Supponiamo che una delle fasi sia il liquido (zona L , sottostante il sigaro) e l'altra il vapore (zona V , sopra il sigaro). In questo caso, la curva superiore del sigaro ($GDCF$) si chiama curva di condensazione e quella inferiore ($GEBF$) curva di ebollizione. I segmenti orizzontali, quali ad esempio DE e BC , che collegano le due fasi in equilibrio sono dette *linee conodali*.

Riscaldando una miscela liquida di determinata composizione (punto A) fino alla temperatura determinata dall'intersezione della retta verticale AD (corrispondente alla concentrazione data) con la curva inferiore del sigaro (punto B) il liquido comincerà a bollire. Il punto B , come tutti i punti sulla curva di ebollizione, è detto punto di bolla (*bubble point*), proprio perché in quel punto cominciano ad apparire le prime bollicine di vapore dell'ebollizione. Il vapore, in quell'istante, ha una composizione determinata dal punto C , vale a dire che esso ha una concentrazione x_I del componente più volatile maggiore di quella del liquido.

Al procedere dell'ebollizione, la concentrazione x_I nel liquido restante diminuirà, evidentemente, e quindi si eleverà il suo punto di ebollizione. Dunque, con un riscaldamento ulteriore, il punto rappresentante lo stato della fase liquida si sposterà verso l'alto lungo la curva inferiore e il punto rappresentante il vapore si sposterà verso l'alto lungo la curva superiore. L'ebollizione terminerà a temperature diverse a seconda del modo in cui si esegue il processo. Se l'ebollizione avviene in un recipiente chiuso, in modo che tutto il vapore formato resti sempre a contatto con il liquido, il liquido evaporerà completamente a una temperatura per cui la concentrazione del vapore è pari alla concentrazione iniziale del liquido (punto D). In questo caso, quindi, l'inizio e la fine dell'ebollizione avvengono a temperature determinate dall'intersezione della retta verticale AD con le curve inferiore e superiore del sigaro. Se invece il vapore viene rimosso, (ebollizione in un recipiente aperto), allora, ad ogni istante, si trova in equilibrio con il liquido solo il vapore appena formatosi. È evidente allora che l'ebollizione terminerà nel punto G di ebollizione del componente meno volatile.

In modo analogo avviene anche la condensazione del vapore. In questo caso, il punto (D , per esempio) in cui il vapore comincia a condensare è detto punto di rugiada (*dew point*), ad indicare che in quel punto cominciano ad apparire le prime goccioline di liquido della condensazione.

Una situazione analoga si presenta nel caso in cui le due fasi sono il liquido (zona sopra il sigaro) e il solido (zona sotto il sigaro).

9.6.2 Fasi a miscibilità totale con azeotropo.

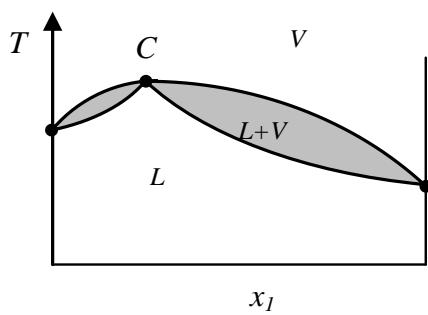


Figura 9.6.2

In questo caso, i due componenti sono mescolati nelle due fasi in proporzioni arbitrarie (come nel caso precedente), ma esiste un punto in cui le due fasi hanno uguale concentrazione, cioè un punto critico. In base alle (9.4.16) è facile convincersi che il punto critico è lo stesso per le due fasi, così che il diagramma di stato ha la forma rappresentata nella **Figura 9.6.2** (o una forma analoga con un punto di minimo).

Nel punto di uguale concentrazione le due curve hanno un massimo o un minimo e sono tangenti l'una all'altra. La miscela corrispondente al punto di uguale concentrazione si dice anche *miscela azeotropica* (si vedano ad esempio le **Figure B.5** e **B.6** con i diagrammi di stato delle miscele etanolo-acqua e etanolo-benzene).

Il passaggio da una fase all'altra ha luogo in modo analogo a quello descritto nel caso precedente, con la sola differenza che il processo può terminare (se una delle fasi si allontana con continuità, per esempio, quando un liquido bolle in un recipiente aperto) non solo nel punto di sostanza pura, ma anche in quello di uguali concentrazioni. Per una composizione corrispondente a questo punto, la transizione avviene completamente a temperatura costante. Se ne deduce che la presenza di un punto azeotropo complica notevolmente un processo di distillazione, in cui, idealmente, si vuole separare una miscela nei suoi componenti puri.

9.6.3 Condensazione retrograda.

Al crescere della pressione, le temperature di ebollizione dei due componenti puri aumentano e quindi la curva di **Figura 9.6.1** si sposta verso l'alto. Quando la pressione è maggiore

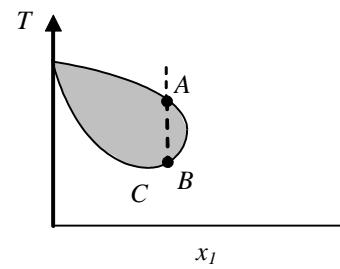


Figura 9.6.3

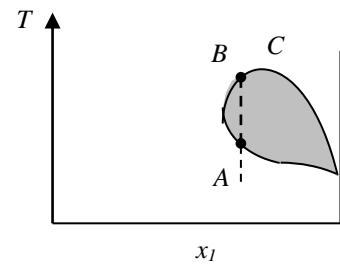


Figura 9.6.4

della pressione critica di uno dei due componenti (e minore di quella dell'altro componente), il diagramma di stato assume una delle due forme di **Figura 9.6.3** e **9.6.4**, in cui le due fasi, liquida e vapore, sono presenti in proporzioni arbitrarie. In ogni caso, si ha un punto critico azeotropico C , caratterizzato dall'avere tangente orizzontale (poiché le linee conodali, che collegano le due fasi in equilibrio, sono segmenti orizzontali). Nel caso di **Figura 9.6.3**, i punti alla sinistra del punto critico nella parte inferiore della curva di saturazione corrispondono a stati liquidi (punti di bolla), mentre quelli alla destra corrispondono a stati gassosi (punti di rugiada)⁸. Dunque, raffreddando una miscela gassosa lungo la curva AB , dapprima, incontrato il punto A , la miscela comincia a condensare; poi, raffreddatasi ulteriormente, raggiunge il punto B e ritorna completamente allo stato gassoso.

Un fenomeno analogo avviene quando la miscela è descritta dal diagramma di fase di **Figura 9.6.4**, in cui, come accade nella maggioranza dei casi, la pressione è maggiore della pressione critica del componente meno volatile e minore di quella del componente più volatile. Qui la zona a destra del punto critico nella parte superiore della curva di saturazione corrisponde agli stati gassosi e la parte a sinistra a quelli liquidi. In questo caso, si assiste al fenomeno della *condensazione retrograda*. Se un liquido, la cui composizione è rappresentata dalla retta AB (passante a sinistra del punto C), è riscaldato in un recipiente chiuso, dopo l'inizio dell'ebollizione (punto A), con un riscaldamento ulteriore la quantità di vapore aumenterà gradualmente, ma, a partire da un determinato istante, comincerà di nuovo a diminuire finché il vapore non sparirà completamente nel punto B . Questo fenomeno viene utilizzato per facilitare le estrazioni di gas naturale da giacimenti ad alta pressione e molto profondi.

9.6.4 Liquidi parzialmente miscibili.

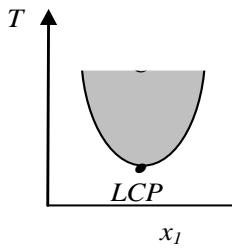


Figura 9.6.5

In questo caso, i due componenti, allo stato liquido, non si mescolano in tutte le proporzioni. Il diagramma di stato è rappresentato nella **Figura 9.5.1**. A temperature superiori alla temperatura del punto critico C le componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie. Al di sotto di questa temperatura, la miscela può esistere omogenea soltanto per composizioni che stanno al di fuori della zona ombreggiata. Al suo interno, invece, avviene una separazione in due miscele liquide, le cui concentrazioni sono determinate dai punti di intersezione della retta orizzontale con la curva di equilibrio. Come al solito, le proporzioni relative delle due

fasi si possono determinare utilizzando la regola della leva. Oltre al diagramma di **Figura 9.6.1**, in cui il punto critico è un punto di massimo del diagramma di stato, detto *UCP* (*upper critical point*), sono possibili diagrammi analoghi, in cui il punto C è un punto di minimo, detto *LCP* (*lower critical point*) ed anche diagrammi in cui vi sono due punti critici, superiore ed inferiore, cosicché la zona di separazione in due fasi (due soluzioni liquide) è limitata da una curva chiusa (vedi **Figure 9.6.5** e **9.6.6**). Un esempio di *UCP* è nella miscela etanolo-dodecano rappresentato in **Figura B.7**.

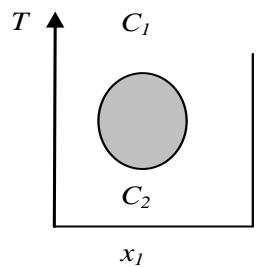


Figura 9.6.6

9.6.5 Liquidi parzialmente miscibili in equilibrio con il loro vapore.

In questo caso, nello stato gassoso le due componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie, mentre nello stato liquido esse presentano una miscibilità limitata. In questo caso esiste un punto triplo. A seconda che la temperatura del punto triplo si trovi sotto le temperature di equilibrio delle fasi dei

⁸ Si deve però ricordare che in presenza di un punto critico si possono distinguere, a rigore, le fasi liquida e gassosa soltanto nel caso in cui tutte e due si trovano in mutuo equilibrio.

componenti puri (i punti A e C) o fra di esse (è evidente che non può trovarsi anche sopra queste temperature, se supponiamo che nella fase superiore le componenti si mescolano arbitrariamente)

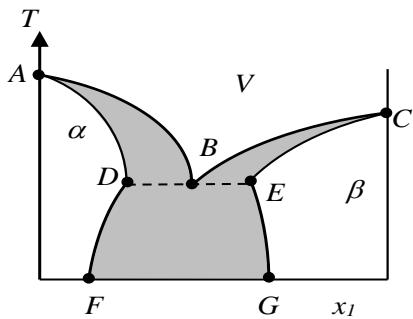


Figura 9.6.7

i diagrammi di stato hanno le forme rappresentate nelle **Figure 9.6.7 e 9.6.8**. Facendo riferimento alla **Figura 9.6.7** (analoghe considerazioni valgono anche per la **Figura 9.6.8**), la zona sopra la curva ABC corrisponde allo stato vapore (V), mentre le zone alla sinistra di ADF e alla destra di CEG corrispondono a soluzioni liquide omogenee, α (ricca del componente 2) e β (ricca del componente 1). Nel punto triplo (la cui temperatura è determinata dalla retta DBE) si trovano in equilibrio il vapore e le due soluzioni liquide omogenee di concentrazione diversa. Il punto B è detto *punto eutettico*.

Una miscela gassosa corrispondente a questo punto liquefa completamente a questa

concentrazione (mentre per altre concentrazioni liquefa una miscela liquida, con concentrazione diversa da quella del vapore). Le zone ADB e CBE corrispondono alla separazione in fase gassosa e in una delle fasi liquide; mentre la zona $DEGF$ corrisponde alla separazione in due fasi liquide.

Se le componenti nello stato liquido non si mescolano affatto, il diagramma di stato diventa quello rappresentato nella **Figura 9.6.9**. In questo caso, nelle zone ombreggiate sopra la retta DBE si trovano in equilibrio la fase gassosa mescolata con la fase liquida di una delle sostanze pure, mentre sotto DBE sono in equilibrio le fasi liquide delle due sostanze pure. Al diminuire della temperatura della miscela gassosa, l'una o l'altra delle sostanze pure liquefa, a seconda che la concentrazione del vapore si trovi a sinistra o a destra del punto eutettico. Con una diminuzione ulteriore della temperatura, la composizione del vapore varia lungo la curva DB o EB , finché il vapore liquefa completamente nel punto eutettico B .

Identiche considerazioni si possono fare nel caso di equilibrio liquido-solido, quando la fase solida è quella a miscibilità parziale, e la fase liquida quella totalmente miscibile.

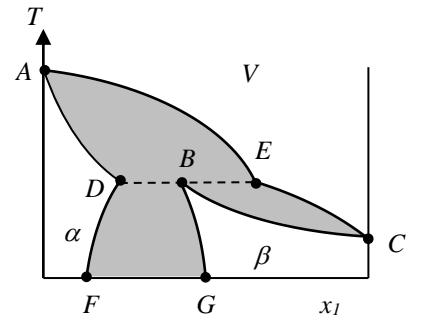


Figura 9.6.8

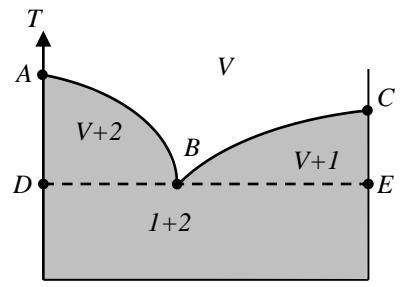


Figura 9.6.9

9.7 Esempio di determinazione del diagramma di stato.

9.7.1 Equilibrio liquido-liquido.

Questo caso è stato studiato nei **Paragrafi 8.4, 9.4.1 e 9.6.4**. Si considerino due liquidi, 1 e 2 , e supponiamo di poter utilizzare la correlazione di Margules ad un solo parametro per descriverne l'energia libera molare, cioè:

$$g(T, P, x_1) = g^{id}(T, P, x_1) + g^E(T, P, x_1), \quad (9.7.1)$$

dove

$$g^{id}(T, P, x_1) = g_1 x_1 + g_2 x_2 + RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

e

$$g^E(T, P, x_1) = RT\Psi(T)x_1x_2.$$

La miscela tende a formarsi a partire dai componenti puri se la sua energia libera è inferiore alla somma delle energie libere dei componenti puri; dunque $g(T, P, x_1) < x_1g_1(T, P) + x_2g_2(T, P)$. Ha quindi senso, per studiare questa tendenza, riportare in grafico la quantità

$$\Delta g = g - (x_1g_1 + x_2g_2) = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \Psi(T)x_1x_2]. \quad (9.7.2)$$

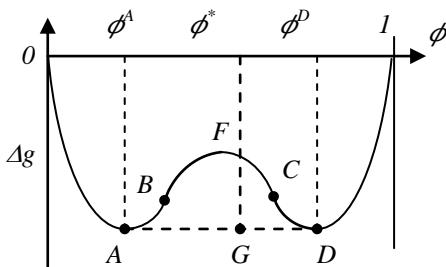


Figura 9.7.1

Si noti che tanto più Δg è negativo, tanto più i componenti tendono a formare una miscela. Si noti ancora che nell'espressione di Δg ci sono due contributi: il termine entropico (cioè la parte logaritmica) è sempre negativa e favorisce la miscelazione⁹, mentre la parte, cosiddetta, entalpica, dipende dall'interazione tra le molecole e può essere sia positiva che negativa secondo il segno di $\Psi(T)$. In particolare, come abbiamo visto precedentemente, se le molecole dello stesso tipo tendono ad attrarsi più di quelle di tipo diverso, il coefficiente Ψ è positivo e si può verificare una separazione di fase.

Dalla condizione (9.4.5) di stabilità termodinamica della miscela, con $\phi \equiv x_1$,

$$\left(\frac{d^2 g}{d\phi^2} \right)_{T,P} > 0 \Rightarrow \left(\frac{d^2 \Delta g}{d\phi^2} \right)_{T,P} > 0 \Rightarrow \frac{d^2}{d\phi^2} [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln (1-\phi) + \Psi \phi (1-\phi)] > 0,$$

otteniamo:

$$\phi^2 - \phi + \frac{1}{2\Psi} > 0. \quad (9.7.3)$$

Questa diseguaglianza è sempre verificata quando il discriminante dell'equazione di secondo grado associata è negativo, cioè per

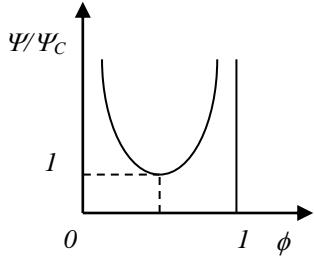
$$\Psi < \Psi_c = 2. \quad (9.7.4)$$

Ciò comporta che, per $\Psi > 2$, l'energia libera ha la forma mostrata in **Figura 9.7.1**, da cui si vede che quando la miscela ha una concentrazione compresa tra ϕ^A e ϕ^D , essa tende a separarsi in due fasi. Data la simmetria della curva rispetto all'asse $\phi=1/2$, le concentrazioni di equilibrio delle due fasi liquide, ϕ^A e ϕ^D sono facilmente determinabili nei termini:

$$\left(\frac{dg}{d\phi} \right)_{T,P}^e = \mu^e = 0 \Rightarrow \frac{d}{d\phi} [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln (1-\phi) + \Psi \phi (1-\phi)] = 0,$$

da cui

⁹ Il termine entropico dipende dalla configurazione del sistema ed è identico per miscele ideali e per miscele non ideali. Ecco perché le miscele ideali, non avendo il termine entalpico, tendono a miscelarsi sempre.



$$\ln \frac{\phi}{1-\phi} + \Psi(1-2\phi) = 0, \quad (9.7.5)$$

(vedi curva ϕ - Ψ a lato) Si noti che, per miscele simmetriche, all'equilibrio $\mu_1^e = \mu_2^e$ e dunque $\mu^e = 0$. Per $\Psi = 2$, le due fasi coincidono e hanno concentrazione $\phi = 1/2$; quindi, per definizione, $\Psi_C = 2$ rappresenta il punto critico della miscela. Per $\Psi > 2$, otteniamo

due soluzioni, corrispondenti alla composizione delle due fasi liquide, $\phi^\alpha = \phi^A$ e $\phi^\beta = \phi^D$, con $\phi^\beta = 1 - \phi^\alpha$, come si verifica facilmente e come deve essere, in base alla simmetria della curva dell'energia libera rispetto all'asse $\phi = 1/2$. Dunque questa equazione rappresenta la curva di equilibrio della miscela liquida parzialmente miscibile nel piano $\Psi - \phi$, cioè per ogni valore di Ψ ci permette di determinare le composizioni ϕ^α e ϕ^β delle due fasi liquide, α e β , in cui la miscela si separa.

Nella rappresentazione di questi risultati, invece di Ψ , siamo ovviamente più interessati ad usare la temperatura T . Per far ciò, dobbiamo conoscere la dipendenza di Ψ da T . Supponiamo, per esempio che, in accordo con una teoria statistica detta di campo medio (*mean field theory*), la dipendenza sia inversa,¹⁰ cioè

$$\Psi = 2 \frac{T_c}{T}, \quad (9.7.6)$$

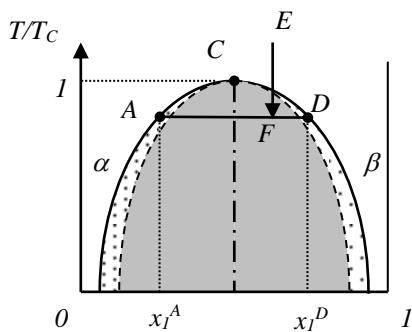


Figura 9.7.2

dove T_c è la temperatura critica (quando $T = T_c$, allora $\Psi = 2$). In questo caso, la curva di equilibrio della miscela liquida nel piano $T - \chi_l$ si può rappresentare come in **Figura 9.7.2**, da cui appare che se si raffredda la miscela a partire da un punto E della regione monofase (all'esterno della curva di equilibrio) ad un punto F della regione bifase, la miscela si separa in due fasi liquide, α e β , corrispondenti ai punti A e B della curva di equilibrio.

Nella **Figura 9.7.2** è anche rappresentato con una linea tratteggiata l'insieme dei punti critici, in cui $d^2g/d\phi^2 = 0$ (i punti B e C di flesso in **Figura 9.7.1**), che delimitano la regione di stabilità termodinamica (vedoi Eq. (9.7.3)). Questa curva è detta *curva spinodale* e separa la regione di instabilità (regione ombreggiata in figura) dalla regione di equilibrio metastabile (zona tratteggiata), compresa fra la curva spinodale e la curva di equilibrio.

Nelle vicinanze del punto critico, definendo

$$\phi = \frac{1}{2}(1 + \xi); \quad \Psi = 2(1 + \psi),$$

con $\xi \ll 1$ e $\psi \ll 1$, otteniamo la curva di equilibrio e quella spinodale seguenti:

$$|\xi_{eq}| = \sqrt{6\psi} \quad \text{e} \quad |\xi_{sp}| = \sqrt{\psi},$$

¹⁰ Dalla (9.7.2) vediamo che l'energia libera di eccesso non dipende dalla temperatura e dunque, come visto nel **paragrafo 7.4**, la miscela si dice *regolare*. In questo caso, infatti, come visto nel **paragrafo 8.4**, il volume di eccesso e l'entropia di eccesso sono entrambi nulli mentre l'entalpia di eccesso risulta uguale alla energia libera di eccesso [vedi Eq. (8.4.7) - (8.4.9)].

da cui si vede che $|\xi_{eq}| > |\xi_{sp}|$, come deve essere.

Anche qui, come per sistemi a un componente, i punti che giacciono all'interno della "campana" delimitata dalla curva spinodale non possono rappresentare dei sistemi omogenei, cioè i sistemi rappresentati da punti siffatti si separano in due fasi α e β , le cui caratteristiche sono determinate dalla curva di equilibrio. Per quanto riguarda la regione metastabile, si possono fare le stesse osservazioni fatte per sistemi ad un componente, in cui si è detto che il liquido si può sottrarfreddare e il vapore surriscaldare, purché si rimanga all'esterno della curva spinodale, che delimita la regione di instabilità termodinamica assoluta. Analogamente, nel caso di miscele, in certe circostanze si può sciogliere in un solvente una quantità di soluto maggiore di quanto si crede possibile in base ai dati di equilibrio. Lo stato del sistema che ne deriva, però, è metastabile, e cioè basta una piccola perturbazione per far separare velocemente il sistema in due fasi.

Si vede dunque che esiste una completa analogia tra il comportamento di un sistema a singolo componente mantenuto a T costante e quello di una miscela liquida binaria mantenuta a T e P costanti (a parte il segno, per cui P corrisponde a $-\mu$).

	Componente singolo	Miscela binaria
Potenziale termodinamico	Energia libera a	Energia libera di Gibbs g
Variabile indipendente	Volume v	Frazione molare $x_1 = \phi$
Variabile dipendente	Pressione $(\partial a / \partial v) = -P$ $P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$	Potenziale chim. $(\partial g / \partial \phi) = \mu$ $\mu = RT \left[\ln \frac{\phi}{1-\phi} + \Psi(1-2\phi) \right]$
Condizione di stabilità	$(\partial^2 a / \partial v^2)_T = -(\partial P / \partial v)_T > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$	$(\partial^2 g / \partial \phi^2)_{P,T} = (\partial \mu / \partial \phi)_{P,T} > 0$

Come si vede dalla tabella, anche il criterio di stabilità (9.4.4) si può derivare in base a tale analogia.

Si possono ottenere gli stessi risultati utilizzando le fugacità, invece del potenziale chimico. Infatti, la fugacità del componente 1 è:

$$\hat{f}_1^L(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_1 x_1 f_1; \quad \gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2); \quad x_1 = \phi; \quad x_2 = 1 - \phi$$

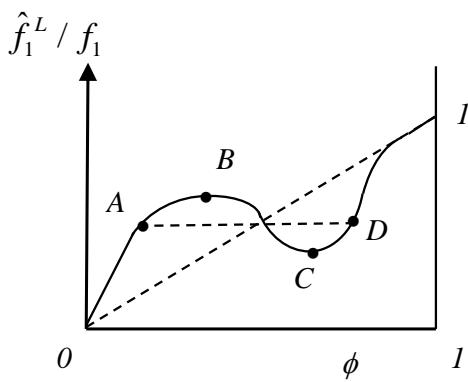


Figura 9.7.3

(e analogamente per il componente 2), dove la fugacità del componente liquido puro, f_i , è solo funzione di T e P . Il grafico di \hat{f}_1^L / f_1 in funzione di ϕ per $\Psi > 2$ è rappresentato in Figura 9.7.3. Si noti che $\hat{f}_1^L / f_1 = \phi e^\Psi$ quando $\phi \rightarrow 0$, mentre $\hat{f}_1^L / f_1 = \phi$ quando $\phi \rightarrow 1$, in accordo con la regola di Lewis-Randall.

Imponendo la condizione di stabilità (9.4.4), per cui la \hat{f}_1^L è una funzione monotona crescente di x_1 , si ha:

$$d\hat{f}_1^L / d\phi \geq 0 \Rightarrow 2\Psi\phi(1-\phi) \leq 1,$$

che coincide con la (9.7.3). Da qui si vede che i punti di massimo e minimo B e C della fugacità coincidono con i punti di flesso dell'energia libera e dunque sono i punti spinodali (quando ci sono, cioè per $\Psi > 2$). Infatti, poiché \hat{f}_i^L si ottiene dal potenziale chimico, il quale è la derivata di g , è ovvio che i punti in cui si annulla la derivata prima di \hat{f}_i^L coincidono con quelli in cui si annulla la derivata seconda di g .

Ora, eguagliando le fugacità di componente nelle due fasi α e β , cioè,

$$\boxed{\hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}^\alpha) = \hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}^\beta) \Rightarrow \gamma_i^\alpha x_i^\alpha f_i = \gamma_i^\beta x_i^\beta f_i}.$$

dove dalla (8.5.5) si ha:

$$\gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2); \quad \gamma_2 = \exp(\Psi x_1^2); \quad x_1^\alpha = x_2^\beta = \phi; \quad x_2^\alpha = x_1^\beta = 1 - \phi.$$

Dunque otteniamo:

$$(1 - \phi)/\phi = \exp[\Psi(1 - \phi)^2 - \Psi\phi^2] = \exp[\Psi(1 - 2\phi)],$$

che coincide con la (9.7.5).

Come visto nella (9.4.14), i punti di equilibrio A e D si ottengono con la legge di Maxwell. Infatti, la curva di **Figura 9.7.3** è simile a quella ($-P$ - v) di Van der Waals e, come visto nel **Paragrafo 9.4.1**, la analisi del **Paragrafo 6.7** si può estendere al caso di miscele liquide binarie sostituendo a , $-P$ e v con g , μ e ϕ .

9.7.2 Equilibrio liquido-vapore in miscele binarie totalmente miscibili e a bassa pressione.

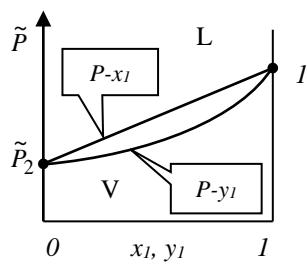


Figura 9.7.4

Questo caso è stato studiato nel **Paragrafo 9.6.1** (vedi **Figura 9.6.1** per la curva a P costante e la **Figura 9.7.4** per la curva a T costante). In genere, l'equilibrio liquido-vapore si traduce in una egualianza tra i potenziali chimici, $\mu_i^V = \mu_i^L$, per tutti i componenti i presenti nelle due fasi, e quindi anche in una egualianza tra le rispettive fugacità. Dunque, dalla (8.7.4) e dalla (8.8.3) otteniamo:

$$\boxed{\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{y}) = \hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}) \Rightarrow \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i}, \quad (9.7.7)$$

dove la fugacità del componente liquido puro f_i si può scrivere come dalla (8.8.4), dove Φ è il fattore di Poynting,

$$f^L(T, P) = P^{sat}(T) \phi(T, P^{sat}(T)) \Phi, \text{ dove } \Phi = \exp\left(\frac{v^l(P - P^{sat})}{RT}\right) \quad (9.7.8)$$

Assumendo che la miscela gassosa sia ideale e $\Phi = 1$, queste equazioni si semplificano, ottenendo:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}, \quad (9.7.9)$$

detta **equazione di Raoult modificata**,

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{f}_1^V &= y_1 P = \hat{f}_1^L = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}(T) \\ \hat{f}_2^V &= y_2 P = \hat{f}_2^L = x_2 \gamma_2 P_2^{sat}(T) = (1-x_1) \gamma_2 P_2^{sat}(T) \end{aligned}} \quad (9.7.10)$$

Dunque abbiamo modellato la fase vapore come una miscela ideale di gas ideali e la fase liquida come miscela reale di liquidi ideali (cioè la cui fugacità è uguale alla tensione di vapore).

a) **Costruzione di un grafico di equilibrio a T costante.** Si desidera ottenere le relazioni $P=P(T,x_1)$ e $y_1=y_1(T,x_1)$.

Sommendo membro a membro le relazioni (9.7.10) otteniamo:

$$\boxed{P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}(T) + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}(T)}, \quad \text{da cui} \quad y_1 = x_1 \gamma_1 \frac{P_1^{sat}}{P} \quad (9.7.11)$$

dove γ_1 e γ_2 sono funzioni di x_1 e di T . Dunque, fissato T troviamo le pressioni di saturazione P_1^{sat} e P_2^{sat} . Poi, per ogni x_1 , troviamo i coefficienti di attività γ_1 e γ_2 e dunque dalle (9.7.11) troviamo P e y_1 . Ripetendo il calcolo per ogni x_1 , otteniamo le curve $P-x$ e $P-y$. Si noti inoltre che,

$$\boxed{x_1 = y_1 \frac{P}{\gamma_1 P_1^{sat}}}, \quad \text{da cui, sommando,} \quad \boxed{\frac{1}{P} = \frac{y_1}{\gamma_1 P_1^{sat}} + \frac{1-y_1}{\gamma_2 P_2^{sat}}}. \quad (9.7.12)$$

b) **Costruzione di un grafico di equilibrio a P costante.** Si desidera ottenere le relazioni $T=T(P,x_1)$ e $y_1=y_1(P,x_1)$.

Dette T_1^b e $T_2^b > T_1^b$ le temperature di ebollizione dei componenti 1 e 2 alla pressione P considerata, scelta $T \in (T_1^b, T_2^b)$, dalla prima delle (9.7.11) si ottiene

$$\boxed{x_1 = \frac{P - \gamma_2 P_2^{sat}(T)}{\gamma_1 P_1^{sat}(T) - \gamma_2 P_2^{sat}(T)} \quad \text{e quindi,} \quad y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}}. \quad (9.7.13)$$

La prima di queste equazioni va risolta per iterazioni, poiché γ_1 e γ_2 sono a loro volta funzioni di x_1 . Il problema è quindi risolto, nel senso che, pur non avendo ottenuto in modo esplicito la funzione $T=T(P,x_1)$, è tuttavia possibile costruire per punti l'intero grafico.

Infine, quando anche la miscela liquida è ideale, otteniamo le equazioni di Raoult seguenti:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{f}_1^V &= y_1 P = \hat{f}_1^L = x_1 P_1^{sat}(T) \\ \hat{f}_2^V &= y_2 P = \hat{f}_2^L = x_2 P_2^{sat}(T) = (1-x_1) P_2^{sat}(T) \end{aligned}} \quad (9.7.14a)$$

Da cui,

$$\boxed{P = x_1 P_1^{sat}(T) + x_2 P_2^{sat}(T) = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1; \quad \frac{1}{P} = \frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}}, \quad (9.7.14b)$$

Dunque si vede che per miscele ideali la curva P - x è sempre *lineare*. Il caso di equilibrio liquido-vapore per miscele ideali è esaminato in dettaglio nel **Paragrafo 10.4.1**.

9.7.3 Equilibrio liquido–vapore in miscele binarie immiscibili e a bassa pressione.

Come si è visto nel **Paragrafo 9.6.5** (vedi **Figura 9.6.9** per la curva a P costante e la **Figura 9.7.5** per la curva a T costante), in questo caso il sistema ha un punto triplo, o eutettico (indicato qui di seguito con un asterisco), in cui

$$y_i^* P^* = x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{sat} = x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{sat}, \quad (9.7.15)$$

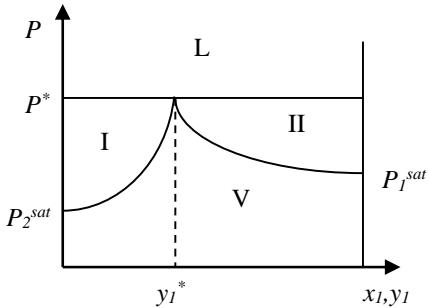


Figura 9.7.5

dove α e β indicano le due fasi liquide (ricche, rispettivamente, del componente 2 e 1), e in cui abbiamo assunto ideale la miscela gassosa. Quando i due componenti sono immiscibili, ovvero $x_1^\alpha = 0$ e $x_1^\beta = 1$, poiché $\gamma_1^\beta = 1$ si deduce che γ_1^α diverge, e analogamente per il caso con $x_2^\beta = 0$ e $x_2^\alpha = 1$, dall'uguaglianza scritta sopra si ottiene che $\gamma_2^\alpha = 1$, mentre γ_2^β diverge. In generale, a causa di questa divergenza, delle quattro equazioni scritte sopra ne consideriamo solo le seguenti due:

$$\begin{aligned} y_1^* P^* &= x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} \\ y_2^* P^* &= x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat}, \end{aligned} \quad (9.7.16)$$

Sommando, otteniamo:

$$\boxed{P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat}; \quad y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat}}{P^*}}, \quad (9.7.17)$$

che caratterizzano completamente il punto triplo (eutettico).

Nel caso in esame, supponendo completa immiscibilità dei due componenti allo stato liquido, si ha: $x_1^\alpha = 0$ e $x_1^\beta = 1$, mentre $\gamma_2^\alpha = \gamma_1^\beta = 1$ (componente puro). Dunque otteniamo:

$$\boxed{P^* = P_1^{sat} + P_2^{sat}; \quad y_1^* = \frac{P_1^{sat}}{P^*}}, \quad (9.7.18)$$

Inoltre, nella regione II in cui il vapore è in equilibrio con il componente 1 liquido, applicando l'equazione di Raoult (9.7.16a) otteniamo: $y_1^{II} P = P_1^{sat}$, e analogamente, nella regione I, in cui il vapore è in equilibrio con il componente 2 liquido, si ha: $y_2^I P = (1 - y_1^I) P = P_2^{sat}$. Così abbiamo determinato le equazioni delle curve P - y di equilibrio:

$$\boxed{P = \frac{P_1^{sat}}{y_1^{II}} \quad \text{e} \quad P = \frac{P_2^{sat}}{1 - y_1^I}}, \quad (9.7.19)$$

rappresentate in figura.

Letture aggiuntive

- J.M. Smith and H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (IV ed.). Capitolo 12 e 13.
- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.)*. Capitolo 8.
- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria (3rd ed.)*, Prentice Hall, New York (1999). Capitoli 4, 5, 6 e 7.

9.8 Esercizi

E9.01 Si consideri una miscela liquida binaria la cui energia libera molare di eccesso è uguale a

$$g^E = RT\Psi(T)x_1x_2.$$

- Si determinino i coefficienti di attività γ_k verificando che l'energia libera molare di eccesso si può ricostruire a partire dai γ_k e che i γ_k soddisfano identicamente l'equazione di Gibbs-Duhem.
- Si scriva la condizione di equilibrio liquido-vapore supponendo che il vapore si composti come una miscela di gas ideali. Si trovi la relazione $P-x_I$ (curva dei punti di bolla) a temperatura costante e se ne traccino le curve per $\Psi>0$ e $\Psi<0$.
- Si trovi la condizione soddisfatta dal rapporto $\alpha = P_1^{sat}/P_2^{sat}$ affinché il sistema ammetta un azeotropo e se ne trovi la composizione.
- Si trovi la composizione all'azeotropo quando $\Psi = -2$, $P_1^{sat} = 3 \text{ bar}$ e $P_2^{sat} = 1 \text{ bar}$.

E9.02 Si consideri una miscela binaria liquida in equilibrio col suo vapore a temperatura $T=100^\circ\text{C}$. La miscela è composta da un alcol (componente 1) con $P_1^{sat}(100^\circ\text{C}) = 1.65 \text{ bar}$ e da acqua (componente 2) con $P_2^{sat}(100^\circ\text{C}) = 1.00 \text{ bar}$. Mentre la miscela gassosa si può assumere ideale, quella liquida si può descrivere assumendo che l'energia libera molare di eccesso sia $g^E(T,x) = RT\Psi(T)x_1x_2$.

- Sapendo che per $T=100^\circ\text{C}$ il sistema ha un azeotropo con $x_I^{az} = 0.75$, si trovi $\Psi(T=100^\circ\text{C})$.
- Si determini la pressione dell'azeotropo.

E9.03 Una miscela liquida binaria si può descrivere usando la correlazione a singolo parametro

$$g^E = RT\Psi(T)x_1x_2, \quad \text{con} \quad \Psi(T) = 2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)$$

dove $T_c = 400K$ è la temperatura critica.

- A temperatura $T = 0.75T_c = 300K$ la miscela si separa in due fasi α e β , con composizioni x_I^{α} e x_I^{β} . Trovare l'equazione che permette di determinare x_I^{α} e x_I^{β} e verificare che $x_I^{\alpha}=0.15$ e $x_I^{\beta}=0.85$ ne costituiscono una soluzione approssimata.
- Si tracci la curva $T-x$ di miscibilità per pressioni sufficientemente alte che le temperature di saturazione T_1^{sat} e T_2^{sat} siano molto maggiori di T_c .
- Che forma avrebbe la curva di miscibilità supponendo che $\Psi(T) = 2T/T_c$?
- A pressioni più basse, la miscela inizia ad evaporare per temperature minori di T_c . In queste condizioni e per $T = 300K$, si determini la pressione e la composizione delle tre fasi al punto eutettico, sapendo che $P_1^{sat} = 0.8 \text{ bar}$ e $P_2^{sat} = 1.2 \text{ bar}$.
- Si tracci qualitativamente il diagramma $T-x$ di miscibilità in condizioni di bassa pressione, $P = 1 \text{ bar}$.

E9.04 Si consideri una miscela liquida binaria composta da pentene (componente 1) e nitrometano (componente 2). A temperatura $T = 100^\circ C$ sappiamo che l'energia libera molare di eccesso è data da: $g^E = RT \Psi(T) x_1 x_2$, dove $\Psi(T = 100^\circ C) = -2$. Alla stessa temperatura si misura $P_1^{sat} = 2 \text{ bar}$ e $P_2^{sat} = 1 \text{ bar}$.

- a) Si determini e poi si rappresenti la fugacità di miscela del componente 1, \hat{f}_1 in funzione di x_1 . Cosa succede nei pressi di $x_1=1$ e di $x_1=0$? La miscela si separa in due fasi? Quant'è la fugacità f_1 del componente 1 puro supponendo di essere lontani dal punto critico?
- b) Supponendo che la miscela liquida sia in equilibrio con la fase vapore, si determini la composizione dell'azeotropo, se ce n'è uno.
- c) Si tracci la curva $P-x$ dei punti di bolla.
- d) Si tracci la curva $y-x$.
- e) Cosa succede se $\Psi(T = 100^\circ C) = +1$?

E9.05 Si consideri la miscela liquida binaria dell'esercizio **E9.01** con $\Psi=1$, avente cioè i coefficienti di attività $\gamma_1 = \exp(x_2^2)$ e $\gamma_2 = \exp(x_1^2)$. Si supponga che questa miscela liquida sia in equilibrio con il suo vapore. Ritenendo poi che $P_1^{sat}(T) = 300 \text{ mmHg}$ e $P_2^{sat}(T) = 200 \text{ mmHg}$, si diagrammi la funzione $P(x_1)$ e si determini analiticamente la composizione del punto azeotropico.

Capitolo 10 Processi di trasferimento di materia.

10.1 L'evaporazione.

L'evaporazione è un fenomeno molto frequente in natura. Esso è costituito dal passaggio dei componenti di un sistema dallo stato condensato (liquido o solido) allo stato di vapore, passaggio causato dalle differenze di potenziale chimico dei vari componenti tra il sistema condensato che si considera e la fase gassosa (in genere l'atmosfera) nella quale quei componenti possono diffondere. Poiché, come si è visto precedentemente, il calore assorbito nel corso di questo fenomeno (entalpia di vaporizzazione) è notevole, nei problemi in cui si ha a che fare con una evaporazione bisogna sempre prendere in considerazione esplicita anche le questioni termiche.

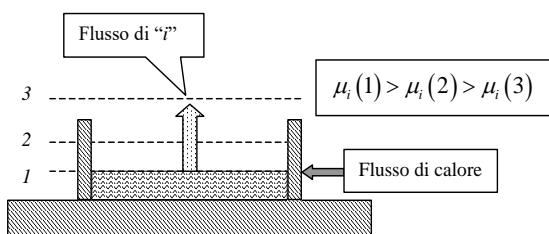


Figura 10.1.1 - Schema di una evaporazione in ambiente aperto

In **figura 10.1.1** è riportato lo schema dell'evaporazione in atmosfera del generico componente i di un sistema liquido a più componenti. Salvo considerazioni cinetiche, il generico componente " i " del sistema liquido considerato evapora perché il suo potenziale chimico decresce passando dal punto 1 al punto 2 e da questo al punto 3. Conseguentemente, nell'intorno della zona di evaporazione, viene "richiamato" il flusso termico necessario all'evaporazione, in parte dall'ambiente e in parte dal sistema stesso che, come

conseguenza, si raffredda. Se lo scambio termico tra sistema e ambiente, per ragioni di isolamento termico o per ragioni cinematiche, è trascurabile, l'evaporazione può dar luogo ad un raffreddamento anche energico del sistema stesso.

Si pensi ad esempio al raffreddamento della nostra persona causato dall'evaporazione del sudore; alla minestra che si raffredda se ne facciamo evaporare l'acqua piuttosto rapidamente soffiandoci su; alle giare porose che mantengono fresca l'acqua, se esposte al sole, a causa della continua evaporazione di parte dell'acqua attraverso i pori della giara; agli anestetici locali, come l'etero solforico, costituiti da liquidi che, evaporando rapidamente, operano un temporaneo ed energico raffreddamento locale causando così una drastica diminuzione della sensibilità locale al dolore ecc. In ambiente aperto, il fenomeno dell'evaporazione prosegue finché tutto ciò che può evaporare evapora.

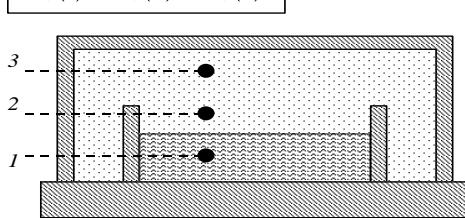


Figura 10.1.2- Schema di una situazione di equilibrio per una evaporazione in ambiente chiuso.

Se il sistema è a più componenti, dato che i vari componenti evaporano in generale con velocità differenti, al procedere dell'evaporazione la composizione del sistema da cui essa ha luogo cambia. Questa è la ragione per cui la benzina¹ contenuta in un recipiente aperto, lasciata evaporare, diviene via via più scadente, cioè più povera, rispetto alla composizione iniziale, nei suoi componenti più volatili, che sono quelli che evaporano più rapidamente. In generale², per un dato componente " i ", il flusso di evaporazione tra la zona 1 e la zona 3 di figura è proporzionale all'area di contatto A tra la fase liquida e la fase vapore, alla differenza di potenziale chimico μ_i tra le zone dette e al coefficiente di scambio di materia $K_{i,m}$ del componente " i " che si considera nel mezzo " m ":

¹ Che è una miscela liquida di molti idrocarburi.

² Si suppone che il flusso sia di natura esclusivamente diffusiva, cioè che siano assenti moti convettivi, i quali incrementerebbero grandemente il flusso di materia, che non potrebbe peraltro più essere espresso nei termini riportati più avanti.

$$\dot{n}_i = AK_{i,m} [\mu_i(1) - \mu_i(3)].$$

In assenza di moti convettivi, il coefficiente di scambio di materia è pari al rapporto tra la diffusività $D_{i,m}$ del componente “ i ” nel mezzo “ m ” e la distanza δ da percorrere, cioè $K_{i,m}=D_{i,m}/\delta$. Da questa equazione si comprende ad esempio la ragione per la quale i panni di bucato si asciugano più lentamente se l’aria è umida: il potenziale chimico $\mu_{H_2O}(3)$ del vapor d’acqua nell’aria (zona 3) cresce al crescere dell’umidità nell’aria e quindi, ritenendo $\mu_{H_2O}(1)$ indipendente dall’umidità dell’aria³, decresce, a parità degli altri fattori, la differenza $[\mu_{H_2O}(1) - \mu_{H_2O}(3)]$ e di conseguenza decresce anche il flusso di evaporazione.

Se l’ambiente è chiuso, il fenomeno di evaporazione si arresta quando, per ogni componente “ i ”, il potenziale chimico diventa uniforme nel sistema (vedi **figura 10.1.2**):

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \mu_i(3).$$

Più avanti ci occuperemo quantitativamente di situazioni di equilibrio di questo tipo. Tutte le relazioni scritte possono esprimersi equivalentemente in termini di fugacità di componente.

10.1.1 L’ebollizione.

Se in un sistema sede di un processo di evaporazione aumenta la potenza termica ceduta al sistema stesso, aumentano sia la temperatura del sistema che il flusso di materia che evapora. Ad una certa temperatura, detta temperatura di *ebollizione*, la *pressione del vapore che si forma eguaglia la pressione ambiente* e, per ragioni di equilibrio *meccanico*, il fenomeno, da regolare e superficiale, diventa turbolento e massivo⁴. Come si è visto, per sistemi ad un componente, tale temperatura è individuata dalla condizione $P^{sat}(T_{eb})=P_{est}$ e *si mantiene costante al procedere dell’ebollizione*. Se il sistema è a più componenti, dato che la fase liquida in ebollizione varia continuamente di composizione, impoverendosi viepiù nei componenti più volatili, anche *la sua temperatura di ebollizione varia continuamente e più precisamente, aumenta*. Questi concetti sono alla base dei processi di *distillazione*.

10.2 Le proprietà colligative⁵.

Nei paragrafi che seguono evidenzieremo alcuni effetti sperimentalmente misurabili connessi con l’aggiunta di uno o più soluti non volatili a un solvente liquido (generalmente acqua). Tutti questi effetti sono legati al fatto che, a T e P costanti, *per effetto dell’aggiunta del soluto, il potenziale chimico del solvente diminuisce*.

Si dimostra che, se le soluzioni liquide sono considerate, per semplicità⁶, *soluzioni ideali rispetto al solvente*, tali effetti dipendono solo dalle caratteristiche del solvente e sono proporzionali alla frazione molare x_2 dei soluti. La misura di tali effetti dà luogo quindi ad altrettanti metodi

³ Si ritenga per semplicità che, in prossimità della superficie bagnata dei panni, l’acqua vapore abbia lo stesso potenziale chimico dell’acqua liquida alla temperatura dei panni, cioè che la zona 1 sia l’acqua liquida.

⁴ La formazione di una bolla in un ambiente liquido è condizionata dal fatto che il vapore che la forma abbia una pressione superiore a quella esistente nell’ambiente liquido che la circonda. Tale pressione, se si può trascurare la pressione idrostatica dovuta al liquido e le questioni di tensione superficiale, può ritenersi pressoché uguale a quella esistente alla superficie del liquido.

⁵ Ovvero, proprietà che dipendono solo dalle frazioni molari dei componenti e non dalla loro natura.

⁶ Ovviamente, si può fare anche la trattazione esatta del fenomeno, esprimendo le fugacità dei componenti in gioco nel modo rigoroso. Condizione necessaria, ma non sufficiente, per rendere lecita l’ipotesi di soluzione ideale è che la soluzione stessa sia molto diluita.

sperimentali per valutare la concentrazione complessiva ed effettiva dei soluti in soluzioni liquide che si possano ritenere ideali.

10.2.1 Abbassamento della pressione parziale del solvente.

Se, in condizioni di temperatura e pressione costanti, ad un solvente si aggiunge un soluto non volatile (o un insieme di soluti non volatili), il potenziale chimico del solvente diminuisce e, conseguentemente, diminuisce anche la sua fugacità. Per piccoli valori della frazione molare x_2 dei soluti, indicato con ' I ' il solvente e considerando l'equilibrio tra la fase liquida e la fase vapore, si ha:

$$\text{Solvente puro:} \quad f_1^V = P_1 = f_1^L = P_1^{\text{sat}}(T). \quad (10.2.1)$$

$$\text{Soluzione diluita:} \quad \hat{f}_1^V = P_1 = \hat{f}_1^L = x_1 P_1^{\text{sat}}(T) = (1 - x_2) P_1^{\text{sat}}(T). \quad (10.2.2)$$

Nel passaggio da solvente puro a soluzione diluita si verifica quindi una variazione della pressione parziale P_1 del solvente data dalla seguente cosiddetta **legge di Raoult**:

$$\boxed{\Delta P_1 = P_1(x_2 > 0) - P_1(x_2 = 0) = -x_2 P_1^{\text{sat}}(T) \quad (< 0)}. \quad (10.2.3)$$

Misurando quindi tale diminuzione della pressione del solvente in fase vapore, si può valutare x_2 , noto che sia $P_1^{\text{sat}}(T)$.

Le conseguenze più ovvie della legge di Raoult sono un innalzamento della temperatura di ebollizione e un abbassamento della temperatura di congelamento. Questi effetti si possono ottenere, in prima approssimazione, considerando che, abbassandosi la pressione del liquido, le curve di equilibrio liquido-vapore e liquido-solido nel diagramma $P-T$ di **Figura 4.1.1** vengono traslate verso il basso.

10.2.2 - Innalzamento della temperatura di ebollizione del solvente.

Detta P_{est} la pressione esterna e indicato con " I " il solvente, si sa che il solvente puro bolle alla temperatura T_b tale che:

$$P_1 = P_1^{\text{sat}}(T_b) = P_{\text{est}}. \quad (10.2.4)$$

Se, mantenendo la temperatura a tale valore, si aggiunge un soluto (o un insieme di soluti) non volatile (indicato con " 2 ") nel solvente, si sa, dal paragrafo precedente, che P_1 diminuisce, nelle ipotesi ivi considerate, e la legge di Raoult diventa:

$$P_1 = x_1 P_1^{\text{sat}}(T_b) < P_{\text{est}} = P_1^{\text{sat}}(T_b). \quad (10.2.5)$$

Ritenendo che la pressione totale P del vapore in equilibrio col sistema liquido sia essenzialmente quella relativa al solvente (data l'ipotesi di non volatilità del soluto⁷), la condizione $P_1 = P_{\text{est}}$ non è più soddisfatta e la miscela - se mantenuta alla temperatura T_b - smette di bollire. Per riportarla all'ebollizione, dato che P_1^{sat} aumenta con T , dobbiamo portare la miscela ad una temperatura $T_b + \Delta T_b > T_b$ tale che:

⁷ A rigore: $P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 K_{2,m}$.

$$P_1 = x_1 P_1^{sat}(T_b + \Delta T_b) = (1 - x_2) P_1^{sat}(T_b + \Delta T_b) = P_{est} = P_1^{sat}(T_b). \quad (10.2.6)$$

La quantità ΔT_b è detta *innalzamento ebullioscopico* (rispetto al solvente puro) della soluzione considerata. Il nuovo valore della temperatura di ebollizione (e quindi di ΔT_b) si può ottenere da una correlazione di tensione di vapore, risolvendola rispetto a T . Ad esempio, se si dispone dell'equazione di Antoine relativa al solvente considerato, si può risolvere esattamente l'equazione (10.2.6) e si ottiene alla fine:

$$x_2 = 1 - P_{est} \exp \left[- \left(A - \frac{B}{T_b + \Delta T_b + C} \right) \right]. \quad (10.2.7)$$

In genere, tuttavia, questa relazione si semplifica osservando che, essendo ΔT_b generalmente piccolo, si può scrivere,

$$P_1^{sat}(T_b + \Delta T_b) \approx P_1^{sat}(T_b) + \left(\frac{dP_1^{sat}}{dT} \right)_{T=T_b} \Delta T_b = P_1^{sat}(T_b) \left(1 + \frac{\Delta h^{lv}}{RT_b^2} \Delta T_b \right), \quad (10.2.8)$$

dove abbiamo applicato l'equazione (6.5.3) di Clausius-Clapeyron, nei termini

$$\left(\frac{dP_i^{sat}}{dT} \right)_{T=T_b} \approx P_1^{sat}(T_b) \frac{\Delta h_1^{LV}}{RT_b^2}. \quad (10.2.9)$$

Infine, dalla (10.2.6), si ottiene:

$$x_2 = \frac{\Delta h_1^{LV}}{RT_b^2} \Delta T_b \quad \text{e} \quad \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{\Delta h_1^{LV}} x_2 \quad (= K_{eb} x_2). \quad (10.2.10)$$

Attraverso la misura dell'innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione rispetto a quella del solvente puro possiamo quindi valutare, nelle ipotesi fatte e conoscendo una equazione di tensione di vapore (nel caso specifico quella di Antoine) per il solvente o, in termini semplificati, la sua entalpia di vaporizzazione, il valore di x_2 . Si noti che, al procedere dell'ebollizione, una soluzione acquosa di soluto non volatile si concentra viepiù e conseguentemente aumenta, in modo progressivo, la sua temperatura di ebollizione. Ad esempio, una soluzione di acqua e cloruro di sodio alla pressione atmosferica ha una temperatura di ebollizione di poco superiore a 100°C se ha una concentrazione uguale a quella dell'acqua di mare (cioè circa 35 g/l) e pari a circa 107°C se è satura (cioè circa 400 g/l a 100°C).

Talvolta la costante ebullioscopica si utilizza misurando la molalità b_2 del soluto, in *moli/kg* di solvente. Poiché per piccole diluizioni $b_2 = x_2/M_{w1}$, dove M_{w1} è la massa molecolare del solvente, si ottiene:

$$\Delta T_b = K_{eb} b_2; \quad K_{eb} = \frac{RT_b^2 M_{w1}}{\Delta h_1^{LV} 10^3}. \quad (10.2.10a)$$

Per l'acqua, $K_{eb} = 28.4 \text{ K}$, cioè $K^{eb} = 0.512 \text{ K kg/mol}$.

10.2.3 Abbassamento del punto di congelamento del solvente.

Se, oltre all'ipotesi che la fase liquida possa considerarsi miscela ideale, si fa la seconda importante ipotesi che *il soluto non sia solubile apprezzabilmente nella fase solida del solvente*⁸, con procedimento analogo a quello del paragrafo precedente, sostituendo nella (10.2.10) la fase vapore, V , con la fase solida, S , si ottiene un termine $\Delta h^{LS} = -\Delta h^{SL}$, uguale a (meno) l'entalpia di fusione, per cui si vede che, rispetto al caso del solvente puro, la soluzione congela ad una temperatura più bassa, individuata dalla quantità $(-\Delta T_{cr})$, detta *abbassamento crioscopico* ed espressa da

$$(-\Delta T_{cr}) \cong x_2 \frac{RT_f^2}{\Delta h_{l_1}^{SL}} \quad (= K_{cr} x_2). \quad (10.2.11)$$

Anche in questo caso si vede che l'effetto considerato è proporzionale alla frazione molare effettiva di soluti non volatili presenti in soluzione e che, misurando tale effetto, si può valutare sperimentalmente il valore, ritenuto incognito, di x_2 .

Si noti che, al procedere della solidificazione del *solo* solvente, la concentrazione della soluzione acquosa del soluto non volatile in equilibrio con la fase solida aumenta vieppiù e, conseguentemente, diminuisce progressivamente la temperatura di congelamento della soluzione stessa. Ad esempio, una soluzione di acqua e cloruro di sodio alla pressione atmosferica ha una temperatura di fusione di poco inferiore a $0^\circ C$ se ha una concentrazione uguale a quella dell'acqua di mare e pari a circa $-18^\circ C$ (cioè $0^\circ F$) se è satura. In genere, $K_{eb} < K_{cr}$, poiché $\Delta h^{LV} > \Delta h^{SL}$ (ad esempio, per l'acqua, $\Delta h^{LV} = 40.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta h^{SL} = 6 \text{ kJ/mol}$)

10.3 I fenomeni osmotici.

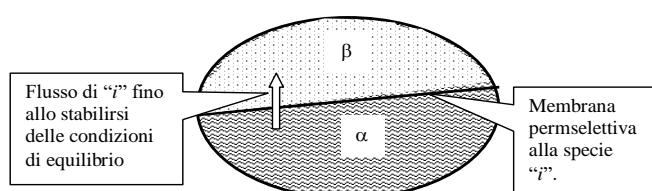


Figura 10.3.1- Schema di uno scambio osmotico tra due fasi di un sistema con più componenti, con inizialmente $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$.

membrana permeabile ad una data specie chimica presenta una piccola permeabilità anche per altre specie simili. Si riterrà comunque accettabile, nella trattazione teorica, l'ipotesi di una permselettività rigorosa.

Ciò' premesso, intenderemo per *fenomeno osmotico* il trasferimento *diffusivo* di una generica specie tra due fasi attraverso una membrana permselettiva a quella specie causato da una differenza di potenziale chimico di quella specie. Tali fenomeni possono quindi rappresentarsi mediante lo schema in **figura 10.3.1**.

Per dare un accenno alla natura del fenomeno osmotico, si consideri, ad esempio, una membrana permeabile all'acqua e impermeabile al sale da cucina, $NaCl$, nel caso in cui da un lato

Si dice *membrana permselettiva al componente "i"* di una miscela liquida o gassosa in certe condizioni di temperatura e di pressione un sistema, generalmente di spessore sottile, che, in quelle condizioni, si lasci attraversare per *diffusione*⁹ solo dalla specie "i".

In realtà, non esistono membrane rigorosamente permselettive solo ad una specie: in qualche misura, cioè, una

⁸ Cosa per esempio non vera nel caso delle soluzioni acqua-sale, dato che il sale è apprezzabilmente solubile nel ghiaccio.

⁹ E' molto importante precisare che le membrane, a seconda della loro natura chimica, della loro struttura, delle specie con cui hanno a che fare e delle condizioni operative in cui vengono utilizzate, possono funzionare o come *microfiltrati meccanici*, per azione di una differenza di pressione, permettendo un flusso *massivo* di materia, oppure come *microfiltrati chimici*, per azione di una differenza di potenziale chimico, permettendo un flusso *diffusivo* di materia. Noi considereremo solo questo secondo caso.

della membrana, diciamo il destro, ci sia acqua pura e dall'altro acqua salata. Ovviamente, quando la pressione nei due lati è la stessa, la concentrazione d'acqua a destra è maggiore di quella a sinistra e dunque il numero di molecole d'acqua che urtano la membrana da destra è maggiore di quello delle molecole che la urtano da sinistra. Il flusso d'acqua da destra a sinistra che ne deriva è detto osmosi. Il flusso osmotico si può arrestare se si aumenta la pressione a sinistra della membrana in modo da far crescere il numero di molecole d'acqua che urtano la membrana da quella parte, rendendolo uguale al numero di molecole che la urtano da destra. Tale aumento di pressione è detto pressione osmotica.

E' importantissimo notare come moltissimi scambi di materia nei sistemi viventi avvengano attraverso membrane permselettive, che sono quindi mediatori essenziali del metabolismo. Anche l'industria chimica, col perfezionarsi delle tecnologie delle membrane, fa un uso sempre più ampio di processi che si basano su scambi di materia selettivi realizzati attraverso l'uso di membrane. Sarà descritto nel seguito, dopo che si saranno esposti gli elementi di teoria degli scambi osmotici, il processo di desalinizzazione osmotica dell'acqua di mare.

10.3.1 La pressione osmotica.

In questo caso, rispetto al caso generale di scambio di materia tra fasi è presente un vincolo costituito dall'esistenza di una membrana di separazione tra le fasi, permselettiva alla sola specie " i ". Di conseguenza, è scambiabile tra le due fasi la sola specie " i ". In condizioni isotermi, la condizione necessaria per il trasferimento libero di " i " dalla fase α alla β è la (9.1.1):

$$\mu_i^\alpha(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) > \mu_i^\beta(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta), \text{ ovvero } \hat{f}_i^\alpha(T, P^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) > \hat{f}_i^\beta(T, P^\beta, \mathbf{x}^\beta)$$

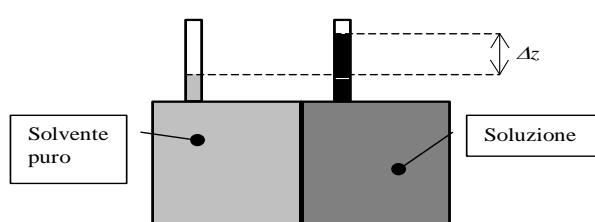


Figura 10.4.2 - Schema di un osmometro, in condizioni di equilibrio

e si raggiunge l'equilibrio quando i potenziali chimici detti (o le fugacità dette) diventano uguali.

Considerando come fasi in contatto attraverso la membrana un solvente puro (componente 1) ed una soluzione di quel solvente e tenuto conto che, nella soluzione, il potenziale chimico del solvente è minore di quello del solvente puro e che il potenziale

chimico aumenta¹⁰ con P , un modo per esprimere indirettamente la differenza di potenziale chimico tra il solvente puro e il solvente in soluzione è quello di precisare *la differenza (positiva) di pressione* ΔP_{osm} che compensa la diminuzione di potenziale chimico del solvente tra le due situazioni considerate:

$$\boxed{\mu_1^\alpha(T, P, x_1=1) = g_1(T, P) = \mu_1^\beta(T, P + \Delta P_{osm}, x_1=1-x_2 < 1)}, \quad (10.3.1)$$

(o analoga espressione in termini di fugacità'). Tale differenza di pressione ΔP_{osm} è detta (impropriamente, perché è una *differenza* di pressione) *pressione osmotica* della soluzione considerata.

Se $x_2 \ll 1$, sviluppando la (1.3.1) si ottiene:

$$\mu_1^\beta(T, P + \Delta P_{osm}, 1-x_2) = g_1(T, P) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, x_1=1} \Delta P_{osm} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} x_2. \quad (10.3.2)$$

¹⁰ Secondo il volume parziale molare del componente che si considera.

Considerando che il potenziale chimico del solvente in una soluzione diluita si comporta come quello del solvente in una miscela ideale (legge di Lewis-Randall) si ha:
 $\mu_1(T, P, x_1) = g_1(T, P) + RT \ln x_1$, dove $x_1 = 1 - x_2$ e $x_2 \ll 1$; dunque si ottiene:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, x_1=1} = v_1; \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} = \frac{RT}{x_1} \cong RT,$$

dove v_1 è il volume molare del solvente. Alla fine, otteniamo la seguente relazione (detta di *Van't Hoff*):

$$\Delta P_{osm} = \frac{RT}{v_1} x_2 \quad (10.3.3)$$

La misura strumentale della pressione osmotica può effettuarsi mediante una apparecchiatura detta *osmometro*, nella quale si stabilisce un equilibrio - attraverso una membrana permselettiva al solvente - tra uno scomparto in cui è contenuto il solvente puro ed un altro scomparto in cui è contenuta la soluzione. Per diffusione del solvente attraverso la membrana permselettiva, causata dalla differenza di potenziale chimico nei due scomparti, si stabilisce, tra tali scomparti, una differenza di pressione, $\Delta P_{osm} = \rho g \Delta z$, dove ρ è la densità del solvente puro, dovuta alla differenza di livello idrostatico, che rappresenta proprio la pressione osmotica (vedi **figura 10.4.2**). Se si fa uso di questo strumento, l'espressione di x_2 (che rappresenta in generale l'incognita della misura) diventa:

$$x_2 = \rho g \Delta z (v_1 / RT). \quad (10.3.4)$$

In molti casi, tuttavia, la quota Δz risulta molto grande relativamente alle dimensioni dello strumento di misura rendendo difficile la misura. Infatti (vedi **E10.10**) con acqua marina con concentrazione di sale di 35 g/l, $\Delta P_{osm} = 36 \text{ bar}$ e $h = 360 \text{ m}$!

10.3.2 L'osmosi inversa e la desalinizzazione dell'acqua di mare.

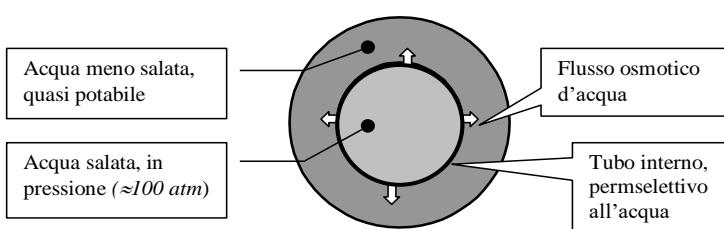


Figura 10.4.3 – Schema di una sezione trasversale di un doppio tubo per la desalinizzazione dell'acqua di mare.

invertire in linea di principio aumentando di una quantità ΔP , maggiore della pressione osmotica ΔP_{osm} , la pressione della soluzione (β). E' noto infatti, dal paragrafo precedente, che, in tali condizioni, μ_i^β diventa maggiore di μ_i^α . In simboli, se $\Delta P > \Delta P_{osm}$, si ha:

$$\mu_i^\beta (T, P + \Delta P, \mathbf{x}^\beta) > \mu_i^\alpha (T, P, \mathbf{x}^\alpha). \quad (10.3.5)$$

Consideriamo un generico sistema composto di due fasi α (solvente puro) e β (soluzione) in condizioni di scambio osmotico, relativamente al solvente “ i ”, attraverso una membrana ad esso permselettiva. Il flusso di solvente, com'è noto, è diretto dalla fase con μ_i maggiore (cioè α) alla fase con μ_i minore (cioè β). Il senso di tale flusso si può

Il processo considerato, cioè il flusso di solvente da β ad α causato da una differenza di pressione, imposta tra le due fasi, che sia maggiore della pressione osmotica, viene detto *osmosi inversa* e costituisce, ad esempio, un metodo efficace per la desalinizzazione dell'acqua di mare. Come illustrato in **figura 10.4.3**, lo scambio permselettivo avviene secondo la direzione radiale di un doppio tubo, di cui quello interno è permselettivo all'acqua e ha una adeguata resistenza meccanica. Infatti, un calcolo di massima dimostra che, nel caso dell'acqua di mare, per ottenere dei flussi industrialmente accettabili, occorre far uso di differenze di pressione di circa 100 atmosfere e quindi questo fenomeno può aver luogo soltanto se la membrana permselettiva ha una resistenza meccanica sufficiente. Negli ultimi anni si sono fatte grandi progressi in questo senso: ad esempio in Israele, nel 2016, il 55% delle acque domestiche sono state ottenute dalla desalinizzazione dell'acqua marina per osmosi inversa.

Si veda l'esempio **E10.2** per il calcolo della pressione osmotica in un caso concreto.

Nel seguito, vengono descritti alcuni processi di trasferimento di materia di interesse industriale, con particolare riferimento agli aspetti TD dei processi stessi. Essenzialmente, questi processi consistono nel porre in contatto due o più fasi *non* in equilibrio TD tra loro in modo tale che, *con una adeguata cinetica, specifica del sistema considerato*, abbia luogo, tra tali fasi, un trasferimento di componenti fino, eventualmente¹¹, al raggiungimento delle condizioni di equilibrio TD tra le fasi stesse.

Dato che in generale le composizioni d'equilibrio delle fasi sono diverse tra loro, nel corso del processo e al tendere del sistema all'equilibrio, ha luogo, in ciascuna fase, un "arricchimento" in alcuni componenti e un "impoverimento" in altri: questo fatto costituisce il fine ultimo del processo. Limitatamente all'aspetto TD del problema e ai fini di una soddisfacente "progettazione" di tali processi è quindi di fondamentale interesse saper eseguire procedure di calcolo che esprimano sostanzialmente, in termini delle variabili (T, P, \mathbf{x}) delle fasi che si considerano, le condizioni di equilibrio al trasferimento di materia tra le stesse.

10.4 I processi di distillazione.

Nei processi di distillazione sono poste a contatto una fase liquida e una fase vapore *costituite dagli stessi componenti*¹².

Denominata, secondo l'uso della letteratura specifica, con \mathbf{x} la composizione della fase liquida e con \mathbf{y} quella della fase vapore, un passo propedeutico alla progettazione di qualsiasi apparecchiatura in cui si debba poi verificare il trasferimento di quei componenti tra le fasi L e V , è di riuscire a correlare la composizione della fase vapore con quella della fase liquida con essa in equilibrio. Formalmente, ci interessa ottenere la relazione

$$\boxed{\mathbf{y} = f(T, P, \mathbf{x})}, \quad (10.4.1)$$

scritta spesso nella forma equivalente

$$\boxed{y_i = K_i(T, P, \mathbf{x}) x_i}, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (10.4.1a)$$

in cui $K_i(T, P, \mathbf{x})$ è detta *funzione di ripartizione (liquido-vapore)* relativa al generico componente i .

¹¹ La possibilità di raggiungere le condizioni di equilibrio TD è sempre subordinata a una soddisfacente cinetica di trasferimento e comunque **quasi mai**, nelle apparecchiature di trasferimento, si raggiungono condizioni di equilibrio TD.

¹² A differenza, ad esempio, di quanto accade, ad esempio, nei processi di assorbimento gas in liquido.

I possibili casi di interesse relativi all'ottenimento dei dati di equilibrio liquido vapore nell'ambito dei processi di distillazione possono schematizzarsi nei termini seguenti¹³:

- a) Determinazione, a temperatura e composizione della fase liquida assegnate, della *pressione di inizio ebollizione o punto di bolla (bubble point)* della fase liquida e della composizione della fase vapore con essa in equilibrio:

INPUT: T, \mathbf{x} OUTPUT: P, \mathbf{y}

- b) Determinazione, a temperatura e composizione della fase vapore assegnate, della *pressione di inizio condensazione o punto di rugiada (dew-point)*, della fase vapore e della composizione della fase liquida con essa in equilibrio:

INPUT: T, \mathbf{y} OUTPUT: P, \mathbf{x}

- c) Determinazione, a pressione e composizione della fase liquida assegnate, della *temperatura di inizio ebollizione* della fase liquida e della composizione della fase vapore con essa in equilibrio:

INPUT: P, \mathbf{x} OUTPUT: T, \mathbf{y}

- d) Determinazione, a pressione e composizione della fase vapore assegnate, della *temperatura di inizio condensazione* della fase vapore e della composizione della fase liquida con essa in equilibrio

INPUT: P, \mathbf{y} OUTPUT: T, \mathbf{x}

10.4.1 Caso di miscele ideali

Come abbiamo visto in precedenza, quando una miscela liquida è composta da specie chimiche simili tra loro, non ci sono effetti energetici né volumetrici legati al miscelamento (cioè l'entalpia e il volume di miscelazione sono nulli) e quindi la miscela può considerarsi miscela ideale. Le miscele binarie ideali liquide sono molto rare nei processi dell'industria chimica; tra le poche miscele binarie liquide che si possono considerare ideali vi sono le miscele etanolo-metanolo, pentano-esano e benzene-toluene. In questi casi, per pressioni non troppo alte, in modo che la miscela gassosa possa ritenersi miscela ideale di gas ideali, le equazioni di equilibrio sono le equazioni di Raoult seguenti:

$$\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{y}) \cong y_i P = \hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}) \cong x_i P_i^{sat}(T) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10.4.2)$$

In tali equazioni si ritengono note, nell'intervallo di temperature di interesse, le funzioni $P_i^{sat}(T)$.

I quattro casi prima considerati vengono trattati facendo un uso opportuno delle equazioni di equilibrio appena scritte, mediante calcoli diretti o di tentativo. Le formule che seguono sono una diretta generalizzazione del caso di miscele binarie esaminato nel **paragrafo 9.7.2**.

- a) $(T, \mathbf{x}) \rightarrow (P, \mathbf{y})$: Determinazione - a temperatura e composizione della fase liquida assegnate - della pressione di bolla (cioè di inizio ebollizione della fase liquida) e della composizione della fase vapore con essa in equilibrio.

Il calcolo è diretto:

¹³ Con la regola delle fasi si dimostra facilmente che i problemi elencati nel seguito sono tutti determinati.

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{sat} \Rightarrow \sum_{i=1}^n y_i P = P = \sum_{i=1}^n x_i P_i^{sat} = P(T, \mathbf{x})}$$

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}(T)}{P(T, \mathbf{x})} = y_i(T, \mathbf{x}); \quad \mathbf{y}(T, \mathbf{x}) = (y_1, y_2, \dots, y_n)$$
(10.4.3a,b)

b) $(T, y) \rightarrow (P, x)$: Determinazione - a temperatura e composizione della fase vapore assegnate - della pressione di rugiada (cioè di inizio condensazione della fase vapore) e della composizione della fase liquida con essa in equilibrio.

Il calcolo è diretto:

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{sat} \Rightarrow x_i = \frac{y_i P}{P_i^{sat}(T)} \Rightarrow}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 = P \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{P_i^{sat}(T)} \Rightarrow P = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{P_i^{sat}(T)}} = P(T, \mathbf{y})$$
(10.4.4a)

$$\boxed{x_i = \frac{y_i P(T, \mathbf{y})}{P_i^{sat}(T)} = x_i(T, \mathbf{y}); \quad \mathbf{x}(T, \mathbf{y}) = (x_1, x_2, \dots, x_n)}$$
(10.4.4b)

c) $(P, x) \rightarrow (T, y)$: Determinazione - a pressione e composizione della fase liquida assegnate - della temperatura di bolla e della composizione della fase vapore con essa in equilibrio.

Il calcolo è iterativo rispetto alla temperatura e converge piuttosto rapidamente, data la forte monotonicità crescente delle funzioni $P_i^{sat}(T)$ e la debole variabilità con T dei rapporti¹⁴ $P_i^{sat}(T)/P_k^{sat}(T)$. Scelto ad arbitrio un componente k , si utilizza la relazione $y_i P = x_i P_i^{sat} = P_k^{sat} x_i \alpha_{ik}$, dove,

$$\boxed{\alpha_{ik}(T) = \frac{y_i/x_i}{y_k/x_k} = \frac{K_i}{K_k} = \frac{P_i^{sat}(T)}{P_k^{sat}(T)}}$$
(10.4.5a)

indica il rapporto tra le tensioni di vapore delle specie i e k misurate ai valori di temperatura e pressione fissati, e viene spesso detto *volatilità relativa di i rispetto a k*. Il coefficiente α_{ik} è facilmente ottenibile dalle equazioni di equilibrio, e la invertibilità¹⁵, rispetto a T , della $P_k^{sat}(T)$, nei termini $T_k = T_k(P_k^{sat})$, dove $T_k(P)$ è la temperatura di ebollizione del componente k puro a pressione P . Quindi, sommando \sum_i la (10.4.5a), si ottiene:

$$\boxed{P_k^{sat}(T) = \frac{P}{\sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ik}(T)}}.$$
(10.4.5b)

Il calcolo iterativo procede nel modo seguente:

¹⁴ Questi rapporti sono denominati *volatilità relative*, alla temperatura T , del componente j rispetto al componente k , sono indicati come α_{jk} e sono in generale funzioni deboli di T .

¹⁵ Non necessariamente analitica esatta. Si riveda quanto fu scritto, a riguardo, nel capitolo sulle tensioni di vapore.

- Si sceglie una temperatura media, $T^{(0)} = \sum_i x_i T_i^{sat}(P)$, secondo le x_i , delle temperature di ebollizione T_i^{sat} , alla pressione data P , dei componenti del sistema.
- Si valutano corrispondentemente le volatilità relative α_{ik} di tutti i componenti rispetto al componente k prima scelto.
- Si valuta la $P_k^{sat}(T^{(0)})$ come $P_k^{sat}(T^{(0)}) = P / \sum x_i \alpha_{ik}(T^{(0)})$.
- Si valuta infine, come $T^{(1)} = T_k^{sat}[P_k^{sat}(T^{(0)})]$, la T relativa a tale P_k^{sat} , e tale temperatura costituisce il valore di T per la successiva iterazione.

Le iterazioni vengono interrotte quando, avendo prefissato un δT positivo, arbitrario ed opportuno, si ha: $|T^{(n)} - T^{(n-1)}| < \delta T$. Si ottiene in definitiva la funzione $T(P, \mathbf{x})$ e, tramite le relazioni

$$y_i = x_i P_i^{sat} / P, \quad (10.4.5c)$$

la n -pla $\mathbf{y}(P, \mathbf{x}) = (y_1, y_2, \dots, y_n)$.

d) $(P, y) \rightarrow (T, x)$: Determinazione - a pressione e composizione della fase vapore assegnate - della temperatura di rugiada e della composizione della fase liquida con essa in equilibrio.

Il calcolo è iterativo rispetto alla temperatura e converge piuttosto rapidamente, per le stesse ragioni di cui al punto (c). Scelto ad arbitrio un componente k , si utilizza la relazione

$$\boxed{P_k^{sat}(T) = P \sum \frac{y_i}{\alpha_{ik}(T)}}, \quad (10.4.6a)$$

facilmente ottenibile dalle equazioni di equilibrio, e la invertibilità, rispetto a T , della generica $P_k^{sat}(T)$ nei termini $T_k = T_k(P_k^{sat})$. Il calcolo iterativo procede nel modo seguente:

- Si sceglie una temperatura $T^{(0)} = \sum y_i T_i^{sat}(P)$, media, secondo le y_i , delle temperature di ebollizione T_i^{sat} , alla pressione data, dei componenti del sistema.
- Si valutano corrispondentemente le volatilità relative α_{ik} rispetto al componente k prima scelto.
- Si valuta la $P_k^{sat}(T^{(0)})$ come $P_k^{sat}(T^{(0)}) = P \sum \frac{y_i}{\alpha_{ik}(T^{(0)})}$.
- Si valuta infine, come $T^{(1)} = T_k^{sat}[P_k^{sat}(T^{(0)})]$, la T relativa a tale P_k^{sat} , e tale temperatura costituisce il valore di T per la successiva iterazione.

Le iterazioni vengono interrotte quando, avendo prefissato un δT positivo, arbitrario ed opportuno, si ha $|T^{(n)} - T^{(n-1)}| < \delta T$. Si ottiene in definitiva la funzione $T(P, \mathbf{y})$ e, tramite le relazioni

$$x_i = y_i P / P_i^{sat}(T), \quad (10.4.6b)$$

la n -pla $\mathbf{x}(P, \mathbf{y}) = (x_1, x_2, \dots, x_n)$.

In pratica, tuttavia, come si è visto nel paragrafo 9.7.2, i casi c) e d) per miscele binarie ideali vengono risolti graficamente per punti, determinando le composizioni x_i e y_i del liquido e del vapore all'equilibrio, alla pressione data e per ogni valore della temperatura compreso tra le temperature di

saturazione dei due componenti. Ad esempio, per una miscela binaria, alla pressione P data e per una temperatura compresa tra T_1^b e T_2^b , si ha, dalla (9.7.13),

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}(T)}{P_1^{sat}(T) - P_2^{sat}(T)} \quad \text{e quindi,} \quad y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}. \quad (10.4.6c)$$

e) Determinazione delle frazioni di miscela in fase liquida e in fase gassosa.

In tutti i casi sopra indicati, tra il punto di rugiada e quello di bolla la miscela si presenta separata in due fasi, una liquida ed una vapore, aventi rispettivamente masse molari $N^L = NL$ e $N^V = NV$, e sia $N = N^L + N^V$. Dunque, poiché ogni componente i è presente con una massa molare liquida, $N^L x_i$, e una gassosa, $N^V y_i$, conoscendo le frazioni molari complessive z_i , le equazioni di conservazione della massa totale e delle singole specie chimiche conducono alle equazioni seguenti:

$$\begin{aligned} N^L + N^V &= N \\ N^L x_i + N^V y_i &= N z_i \quad (i = 1, 2 \dots n) \end{aligned} \quad \text{o} \quad \begin{aligned} L + V &= 1 \\ L x_i + V y_i &= z_i \quad (i = 1, 2 \dots n) \end{aligned} \quad (10.4.7a,b)$$

Dalla (10.4.7b) otteniamo la ben nota regola della leva,

$$V = \frac{N^V}{N} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}; \quad L = \frac{N^L}{N} = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1}. \quad (10.4.8)$$

f) Vaporizzazione flash: $(P,T) \rightarrow (x,y)$: Determinazione, a pressione e temperatura costanti, delle composizioni delle fasi liquide e vapore in mutuo equilibrio.

Si consideri il caso di una miscela liquida che passa attraverso una valvola di laminazione, fino a raggiungere una pressione abbastanza bassa da vaporizzare (da cui il verbo “flash”) parzialmente. Per miscele binarie ideali, si utilizzano le (10.4.6c).

Per miscele multicomponenti, il calcolo è più complesso. Partiamo dalle Eq. (10.4.7), considerando che dalla legge di Raoult (supponendo ideale la miscela) si ha: $y_i = K_i x_i$, dove $K_i = P_i^{sat}/P$ dipende solo da T e P e dunque è noto. Otteniamo: $x_i (1-V+K_i V) = z_i$, ovvero,

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (10.4.9a)$$

e da qui, considerando che $\sum y_i = 1$, si ottiene la cosiddetta equazione di Rachford-Rice,

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1. \quad (10.4.9b)$$

Questa equazione è risolvibile iterativamente. Noto V , poi, si calcola y_i utilizzando la (10.4.9a) e da lì x_i .

10.4.2 Caso generale.

Nel caso generale in cui, sia a causa delle condizioni operative (T, P), sia a causa della natura dei componenti del sistema, nessuna delle ipotesi fatte nel paragrafo precedente fosse accettabile le equazioni di equilibrio sono le (9.7.7)-(9.7.8):

$$\hat{f}_i^V(T, P, \mathbf{y}) = \hat{\phi}_i^V y_i P = \hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i x_i \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \Phi_i, \text{ dove } \Phi_i = \exp\left(\frac{v_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (10.4.10)$$

è il fattore di Poynting che nella maggioranza dei casi è ≈ 1 .

Da questa equazione si vede che, in questo caso, per ottenere i dati prima visti, occorre conoscere, oltre alle funzioni $P_i^{sat}(T)$, anche altre grandezze TD riguardanti i componenti della miscela sia allo stato puro liquido (v_i^L) che allo stato puro vapore (φ_i^{sat}), e sia in seno alla miscela liquida (γ) che in seno alla miscela vapore ($\hat{\phi}_i^V$). La presenza di queste nuove grandezze rende più complesse le procedure di calcolo degli equilibri e si devono introdurre, in particolare, rispetto ai casi precedenti, nuovi cicli iterativi di calcolo. Essendo,

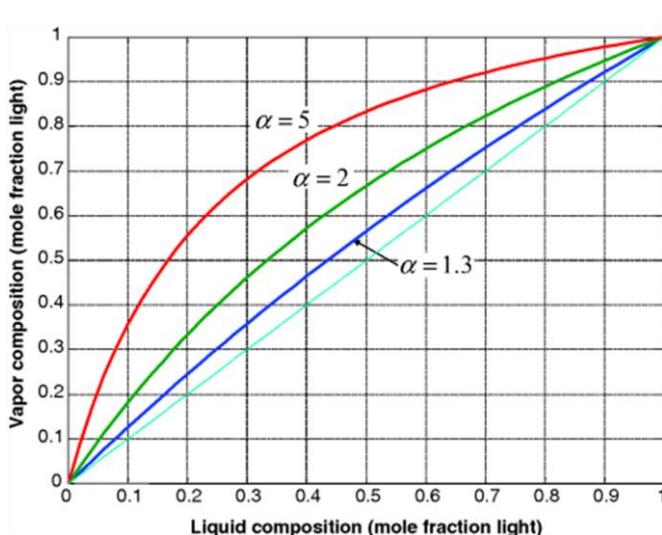
$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T, P, \mathbf{y}); \quad \varphi_i^{sat} = \varphi_i^{sat}(T, P); \quad v_i^L = v_i^L(T, P); \quad P_i^{sat} = P_i^{sat}(T),$$

si usa porre, per ragioni di semplicità formale, nella relazione di cui sopra, $\hat{\phi}_i = \hat{\phi}_i^V / (\varphi_i^{sat} \Phi_i)$, e le equazioni di equilibrio assumono la forma:

$$y_i \hat{\phi}_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}. \quad (10.4.11)$$

Per i dettagli (a questo punto essenzialmente di natura numerica) delle procedure di calcolo, si rimanda il lettore a testi specializzati.

Comunque, val la pena sottolineare che possiamo sempre definire la volatilità relativa (10.4.5a). In particolare, per miscele binarie, conviene considerare la volatilità relativa del componente più volatile, L , rispetto a quello meno volatile, H ,



$$\alpha_{LH}(T) = \frac{y_L/x_L}{y_H/x_H} = \frac{\gamma_L P_L^{sat}}{\gamma_H P_H^{sat}},$$

dove abbiamo supposta ideale la miscela gassosa. Si noti che per definizione $\alpha_{LH} \geq 1$. La volatilità relativa è molto importante nella progettazione di colonne di distillazione in quanto, per ricavare il grafico necessario per il metodo di calcolo di McCabe-Thiele, essa permette di definire la frazione molare in fase vapore di un sistema bicomponente attraverso un'equazione valida sia per miscele ideali che non ideali¹⁶:

Figura 10.4.1

¹⁶ Questa equazione si ottiene dalla equazione di Raoult modificata, $y_1 = (x_1 P_1^{sat} \gamma_1) / P$, dove $P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$, dividendo numeratore e denominatore per $P_2^{sat} \gamma_2$, con $\alpha_{12} = (P_1^{sat} \gamma_1) / (P_2^{sat} \gamma_2)$.

$$y_L = \frac{\alpha_{LH} x_L}{1 + (\alpha_{LH} - 1)x_L}. \quad (10.4.12)$$

Questa curva è rappresentata in **Figura 10.4.1** per valori costanti di α_{LH} , dove appare evidente che la separazione tra i due componenti risulta tanto più facile quanto più alta è α_{LH} .

10.5 I processi di assorbimento dei gas nei liquidi.

In questo caso sono poste in contatto una fase gassosa *non condensabile* nell'ambito delle condizioni di processo ed una fase liquida. Se inizialmente nella fase liquida non è disiolto alcuno dei componenti "i" della fase gassosa, ha luogo nel tempo un assorbimento dei vari gas da parte della fase liquida¹⁷.

La condizione di equilibrio isotermo isobaro per il generico gas "i" assorbito è

$$\hat{f}_i^G(T, P, \mathbf{y}) = \hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x}),$$

Se la fase liquida è costituita da una soluzione diluita di i in j e la fase gassosa dal gas puro i a bassa pressione, l'equazione precedente può porsi nei termini semplificati:

$$P = x_i k_{ij}(T),$$

in cui k_{ij} è la cosiddetta *costante di Henry* relativa all'assorbimento tra *il gas puro e il liquido puro* considerati. Come visto nel Cap. 8,8, in sistemi con miscibilità totale $k_{ij} = \gamma_i(x_i=0, T) f_i(T)$, dove, per pressioni non troppo alte, la fugacità del liquido i puro è uguale alla sua pressione parziale. Questa equazione viene in generale usata nella forma inversa

$$x_i = P/k_{ij}(T)$$

per determinare la solubilità di un gas in un liquido in funzione della pressione del gas e della temperatura del sistema.

La relazione precedente può applicarsi, se la pressione è abbastanza bassa, anche all'assorbimento in un liquido dei componenti di una *miscela gassosa* e si scrive in questo caso nei termini

$$x_i = P_i/k_{im}(T).$$

Al crescere della pressione l'equazione suddetta non è più valida né per l'assorbimento di un gas puro in un liquido puro né, a maggior ragione, per l'assorbimento dei componenti di una miscela gassosa in un liquido puro. In particolare, le \hat{f}_i^G non sono più rappresentate correttamente dalle P_i e i termini di tipo $k_{i,m}$, dovendosi tener conto del fatto che, nella soluzione, insieme al solvente non è presente più un solo soluto i , ma tutti i componenti della miscela gassosa, si discostano sensibilmente dai valori $k_{i,j}$ tipici dell'assorbimento, nel liquido j , della sola specie i .

¹⁷ Ad esempio, le acque di superficie contengono in soluzione aria, che permette la respirazione ai pesci. Ancora, tutte le bibite gassate vengono gassate in questo modo.

Se il liquido contiene dei soluti preesistenti al processo di assorbimento¹⁸, in generale la solubilità dei gas è minore di quella prevedibile secondo la legge di Henry riferita al liquido puro, a meno che il gas assorbito non reagisca chimicamente col soluto.¹⁹

Si riporta, nel manuale dei dati, un diagramma delle funzioni $1/k_{i,j}(T)$ per alcuni gas "i" in acqua pura ("j") nell'intervallo di temperatura 0-100°C.

Si fa presente infine che, connesso col passaggio di fase del gas assorbito che diventa, sostanzialmente, liquido, vi può essere un non indifferente effetto esotermico di assorbimento, con la conseguente necessità di dover assorbire calore dall'apparecchiatura di assorbimento per mantenerla isoterna. Questo discorso si può estendere a tutti casi di assorbimento di fasi gassose su sistemi condensati²⁰.

10.6 I processi di evaporazione.

In un sistema composto da una fase gassosa "incondensabile" nelle condizioni considerate e da una fase liquida hanno luogo sia il trasferimento dei componenti della fase gassosa nella fase liquida (già considerato), sia l'evaporazione dei componenti della fase liquida nella fase gassosa, fino allo stabilirsi delle condizioni di equilibrio:

$$\mu_i^G = \mu_i^L, \quad (i=1,2,\dots,n).$$

Consideriamo in questo paragrafo il secondo tipo di trasferimento, cioè l'evaporazione, nel caso particolare in cui la fase liquida sia pura e costituita, ad esempio, da acqua e la fase gassosa sia incondensabile e sia a bassa pressione. I risultati ottenuti sono generalizzabili come tali a qualsiasi sistema costituito da un liquido puro e da un gas che sia incondensabile nelle condizioni operative che si considerano. Si ottiene, in queste condizioni, la sola equazione di equilibrio:

$$f_{H_2O}^L = P_{H_2O}^{sat}(T) = \hat{f}_{H_2O}^V = x_{H_2O}^V P = P_{H_2O},$$

che si può leggere:

La pressione parziale di vapor d'acqua in una fase gassosa in equilibrio con una fase liquida costituita di acqua pura egualia la tensione di vapore dell'acqua pura alla temperatura - ritenuta uguale - delle due fasi.

La fase gassosa, in queste condizioni, si dice *satura* di vapor d'acqua alla temperatura considerata.

Si definisce *umidità relativa* u_r di una massa d'aria (o comunque di una qualsiasi miscela gassosa incondensabile) ad una generica temperatura T la quantità adimensionale

$$u_r = \frac{\text{pressione parziale del vapor dacqua nella fase gassosa}}{\text{pressione di vapore dell'acqua alla temperatura considerata}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} = x_{H_2O}^V \frac{P}{P_{H_2O}^{sat}(T)}$$

¹⁸ Come accade, ad esempio, per l'acqua della rete idrica.

¹⁹ Ad esempio, come avviene nell'assorbimento con reazione chimica della CO₂(g) in soluzioni di acqua ed etanol-ammina.

²⁰ Come, ad esempio, l'adsorbimento di gas su solidi.

Tale quantità varia tra 0 (aria priva di vapor d'acqua) ed 1 (aria satura di vapor d'acqua). Tutti i problemi relativi alla umidificazione e alla deumidificazione dell'aria possono risolversi facendo uso delle relazioni dette e di altre già note, che si riportano, per comodità, qui di seguito²¹:

$P_{H2O}^{sat}(T)$	(correlazione di tensione di vapore)
$x_{H2O} = N_{H2O}/(N_{H2O} + N_{aria})$	(definizione di frazione molare)
$P_{H2O} = x_{H2O}P$	(definizione di pressione parziale)
$PV = (N_{H2O} + N_{aria})RT$	(correlazione volumetrica d'una miscela ideale di gas ideali)

Facendo uso delle relazioni scritte, che sono tutte riferite alla fase vapore dell'acqua, si possono costruire diversi tipi di grafici relativi all'*aria umida*, detti *carte psicrometriche*, utili per la soluzione grafica dei problemi tipici del condizionamento dell'aria.

Si osservi che la generalizzazione ad altri sistemi liquido-gas è immediata, dato che i risultati dipendono solo dalla tensione di vapore $P_i^{sat}(T)$ del liquido considerato.

10.7 I processi di estrazione liquido-liquido.

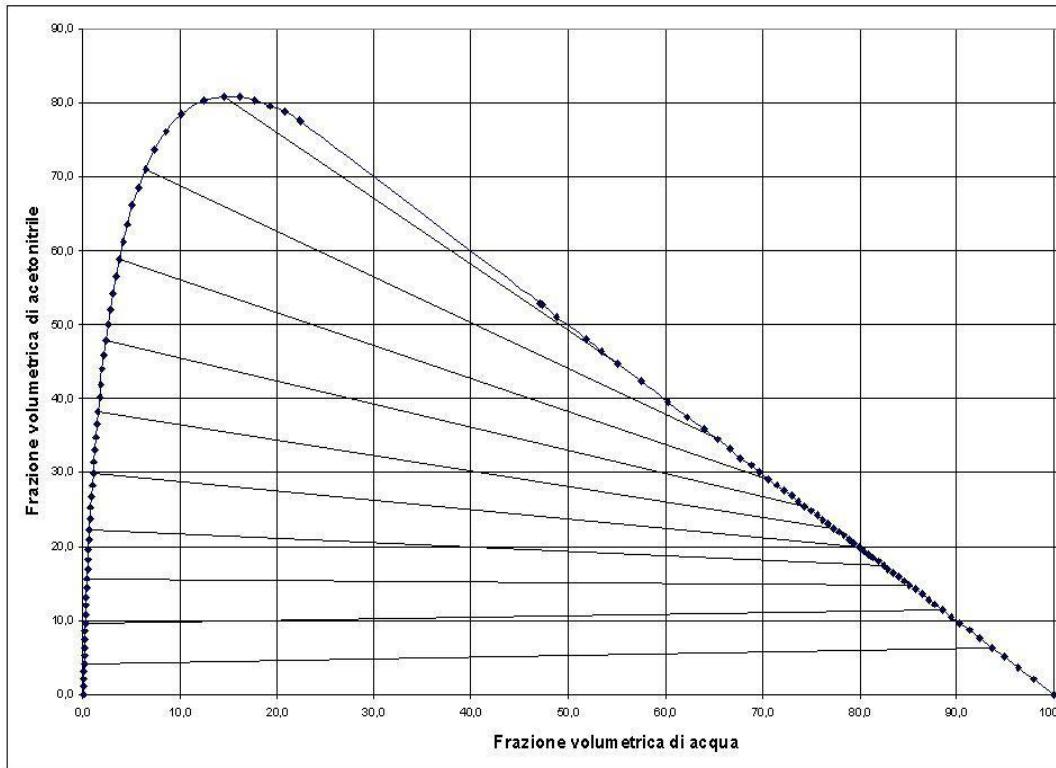


Figura 10.7.1 - Diagramma ternario di una miscela acqua-acetonitrile-toluene.

Nei processi di estrazione L-L, nel caso più semplice, una soluzione liquida binaria α costituita da un solvente A ed un soluto S viene trattata con un solvente liquido B , immiscibile in A ma che solubilizza S , dando luogo ad un'altra soluzione binaria β ²². Questa soluzione si arricchisce di soluto S fino a raggiungere, eventualmente, la condizione di equilibrio TD isoterma isobara

²¹ Nel seguito di questo paragrafo, dato che ciò non può dar luogo a fraintendimenti, la frazione molare di acqua in fase vapore sarà indicata con x_{H2O} invece che con $x_{H2O,v}$.

²² Ad esempio tutti gli oli di semi sono ottenuti per questa via, facendo uso di solventi organici come l'esano o la trielina.

rispetto al trasferimento del soluto S tra le due fasi liquide considerate. In tali condizioni si deve avere:

$$\hat{f}_S^\alpha(T, P, x_S^\alpha) = \hat{f}_S^\beta(T, P, x_S^\beta).$$

Sui grafici TD d'equilibrio necessari per risolvere i problemi inerenti a questi processi devono essere riportati, alla T e alla P di lavoro, le composizioni x_S^α e x_S^β delle due fasi binarie in equilibrio. Tale informazione viene spesso data assegnando, in funzione di x_S^α e alla T e P di lavoro, il rapporto x_S^α / x_S^β , detto *coefficiente di ripartizione* del soluto S tra le fasi α e β all'equilibrio.

Più in generale, i due solventi, ritenuti fin qui immiscibili per semplificare la trattazione, sono in qualche misura reciprocamente miscibili. Le due fasi in equilibrio diventano allora sistemi a 3 componenti e l'assegnazione dei dati di equilibrio va fatta su diagrammi ternari. Nel manuale dei dati è riportato un diagramma ternario in cui i solventi B e C sono tra loro parzialmente miscibili ed il soluto A è totalmente miscibile sia con B che con C . La regione di nostro interesse, che è quella in cui un sistema ternario con composizione globale assegnata e rappresentabile con un punto sul diagramma ternario dà luogo a due fasi liquide immiscibili, è quella sottostante alla curva FPG. Le composizioni delle due fasi all'equilibrio, tutte giacenti sulla curva FPG e determinate sperimentalmente o mediante metodi predittivi, sono individuate dagli estremi di segmenti detti *linee co-nodali (tie lines)* (ad esempio R1E1 ed R2E2 in figura).

Si riporta in **Figura 10.7.1** il diagramma ternario di una miscela acqua-acetonitrile-toluene a pressione e temperatura ambiente. Come si vede, acqua e acetonitrile sono miscibili tra loro, mentre il toluene è miscibile con l'acetonitrile e immiscibile con l'acqua. Dunque, se parto da una miscela con 50% acqua e 50% acetonitrile e aggiungo toluene, inizialmente la miscela rimane nella regione monofase; poi, da un certo punto in poi, si separa in due fasi, una fase organica e una fase acquosa, con composizioni date dagli estremi della linea co-nodale.

Letture aggiuntive

- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.)*. Capitolo 8.

10.8 Esercizi

E10.01 Una miscela, mantenuta a temperatura T , è composta da una mole del componente 1 con $P_1^{sat} = 2P_0$ e una mole del componente 2 con $P_2^{sat} = P_0$. Assumendo comportamento ideale della miscela, sia liquida che gassosa, si calcoli:

- Per quali pressioni il sistema è in forma liquida.
- Per quali pressioni il sistema è in forma gassosa.
- Qual è la composizione della fase liquida e gassosa per $P = (7/5)P_0$.
- Quante moli della miscela sono liquide a $P = (7/5)P_0$.
- Qual è la composizione della fase liquida e gassosa per $P = (6/5)P_0$.

E10.02 Una miscela binaria è composta di acetonitrile (componente 1) e nitrometano (componente 2). Questi hanno pressione di vapore data dalle relazioni di Antoine $\ln P^{sat} = A - B/(t + C)$ dove t e P sono la temperatura e la pressione espresse in $^{\circ}\text{C}$ e in $k\text{Pa}$, rispettivamente, con

$$A_1 = 14.27; \quad B_1 = 2.945.5; \quad C_1 = 224.0; \quad A_2 = 14.20; \quad B_2 = 2.972.6; \quad C_2 = 209.0.$$

Assumendo comportamento ideale si determini:

- Le curve $P-x$ e $P-y$ per $t = 75^{\circ}\text{C}$.

b) Le curve T - x e T - y per $P = 70 \text{ kPa}$.

E10.03 Una miscela binaria è composta di acetonitrile (componente 1) e nitrometano (componente 2). Questi hanno pressione di vapore data dalle relazioni di Antoine $\ln P^{\text{sat}} = A - B/(t + C)$ dove t e P sono la temperatura e la pressione espresse in $^{\circ}\text{C}$ e in kPa , rispettivamente, mentre le costanti A , B e C sono indicate nell'esercizio E10.02.

Assumendo comportamento ideale si determini:

- a) La pressione di bolla P_b e la composizione della fase vapore y_1 , a $t = 75^{\circ}\text{C}$ e $x_1 = 0.6$.
- b) La pressione di rugiada P_d e la composizione della fase liquida x_1 , a $t = 75^{\circ}\text{C}$ e $y_1 = 0.6$.
- c) La temperatura di bolla T_b e la composizione della fase vapore y_1 , a $P = 70 \text{ kPa}$ e $x_1 = 0.6$.
- d) La temperatura di rugiada T_d e la composizione della fase liquida x_1 , a $P = 70 \text{ kPa}$ e $y_1 = 0.6$.
- e) La frazione della miscela in fase liquida per $t = 75^{\circ}\text{C}$ e $P = 63 \text{ kPa}$ quando la composizione totale della miscela è del 60% (in moli) acetonitrile.

E10.04 I componenti 1 e 2 di una miscela binaria formano un azeotropo per $P = 1.5 \text{ bar}$ e temperatura T . A questa temperatura, le pressioni di vapore P_1^{sat} e P_2^{sat} sono uguali tra loro e pari a 1 bar .

- a) Determinare i coefficienti di attività all'azeotropo.
- b) Supponendo che la miscela liquida sia descrivibile con la correlazione di Margules a parametro singolo Ψ , trovare Ψ alla temperatura T considerata.
- c) Trovare la pressione e la composizione del vapore nel punto di bolla per $x_1 = 0.1$.

E10.05 Da misure di pressione di un equilibrio di assorbimento di un gas (2) in acqua (1), condotte ad una certa temperatura T e fino ad una (moderata) pressione P^* , si è desunto che la pressione parziale del gas è ben descritta dalla relazione seguente:

$$P_2 = Ax_2^2 + Bx_2.$$

- a) Valutare la costante di Henry per il gas considerato.
- b) Valutare la funzione $\gamma_2(x_2)$ in $(0, x_2(P_2^*))$.
- c) Scrivere tutte le relazioni che permettono la valutazione in $(0, x_2(P_2^*))$ della funzione $\gamma_1(x_2)$.

E10.06 La fase gassosa in una bottiglia (chiusa) di champagne è in larga misura CO_2 , che sta in equilibrio con la fase liquida. Alla temperatura di 5°C , la pressione è di 5 bar , e la frazione molare di CO_2 nel liquido è di $x_1 = 0.005$. Si determini la costante di Henry.

E10.07 Si determini come un soluto (componente 1) si ripartisca tra due liquidi immiscibili α e β supponendo che le miscele α -1 e β -1 siano descrivibili con correlazioni di Margules a parametro singolo con $\Psi_{1\alpha} < 0$ e $\Psi_{1\beta} > 0$. In particolare, si determini il coefficiente di partizione, cioè il rapporto tra le concentrazioni del soluto nelle due fasi per basse diluizioni.

E10.08 Si consideri una miscela liquida ternaria composta da N_1 , N_2 e N_3 moli dei componenti 1, 2 e 3, rispettivamente. Supponendo che, in certe condizioni (T , P), la miscela si separi in due fasi α e β , si determinino le equazioni di equilibrio che permettano di trovare le composizioni delle due fasi, supponendo che le miscele 1-2, 2-3 e 3-1 siano descrivibili con correlazioni di Margules a parametro singolo. In particolare, si consideri il caso in cui $\Psi_{23} \gg 1$ e $N_1 \ll N_2, N_3$.

E10.09 Si calcoli la pressione osmotica di una soluzione composta da 1 litro d'acqua e 0.1 moli di zucchero.

E10.10 Si calcoli la pressione osmotica dell'acqua del mare (la salinità media è del 35%).

E10.11 Si valuti l'innalzamento della temperatura di ebollizione di 1 litro d'acqua a pressione atmosferica dovuta all'aggiunta di 10 g di NaCl.

E10.12 Si ricavi la (10.2.10) a partire dea un bilancio tra i potenziali chimici.

Capitolo 11 I Sistemi Chimicamente Reagenti

11.1 Premessa.

Si dice che in un sistema¹ (necessariamente) a più componenti hanno luogo trasformazioni (o reazioni) chimiche quando - per alterazione significativa dei legami esistenti tra gli atomi che compongono le specie² presenti nel sistema - variano le masse di tali specie (dette reagenti) e si formano nuove specie (dette prodotti di reazione). Si definiscono inerti rispetto a una certa reazione le specie che sono presenti nel sistema reagente e che non prendono parte alla reazione considerata.

Nella realtà industriale, le reazioni chimiche hanno luogo, in generale, in apparecchiature dette *reattori chimici*. Tali apparecchiature possono essere sia chiuse (e lavorano in modo discontinuo) che aperte (e lavorano in modo continuo). Si parlerà rispettivamente di *reattori chiusi* e di *reattori aperti*. I reattori chimici sono dotati in generale di adeguati sistemi di controllo delle variabili fondamentali di processo che sono *temperatura, pressione e composizione*³.

Per l'ottenimento dei risultati teorici fondamentali considereremo dapprima (e fino ad avviso esplicito del contrario) reattori chiusi isotermi isobari. Estenderemo quindi i risultati ottenuti a situazioni in cui valga il vincolo $V=\text{costante}$ invece del vincolo $P=\text{costante}$ e a situazioni in cui T non sia costante. Accenneremo poi ai reattori aperti e alle reazioni in atmosfera libera, evidenziando come i risultati della TD di equilibrio ottenuti per sistemi chiusi-sotto particolari ipotesi cinetiche - possano essere convenientemente utilizzati in tali casi.

11.2 Il problema fondamentale TD.

Con riferimento ai sistemi detti, il problema fondamentale TD può porsi nei termini seguenti:

Assegnate le variabili TD iniziali T_0 , P_0 ed \mathbf{N}_0 , assegnati i vincoli evolutivi $T=T_0=\text{costante}$, $P=P_0=\text{costante}$, assegnate le specie chimiche che possono ritenersi significativamente presenti nel sistema all'equilibrio, determinare la composizione \mathbf{N}_{eq} del sistema all'equilibrio.

Il (sotto) problema più difficile contenuto in questo enunciato è quello della previsione delle specie chimiche che possono ritenersi significativamente presenti all'equilibrio nel sistema reagente considerato: solo estensive conoscenze sperimentali TD e cinetiche sul sistema reagente che si considera, nelle specifiche condizioni operative, possono permettere accettabili previsioni in tal senso. Per ciò che ci riguarda, *questa informazione si riterrà in ogni caso assegnata*.

¹ Si può pensare sia a un sistema chiuso, sia ad un elemento di volume di un sistema aperto.

² In generale specie molecolari, cioè composte da più atomi.

³ Tali variabili sono fondamentali sia dal punto di vista TD che dal punto di vista cinetico. La scelta dei valori più opportuni di tali variabili, relativamente a un certo insieme di reazioni che si ritiene possano avvenire in un certo reattore, costituisce una complessa questione, con aspetti TD, cinetici ed economici, alla quale faremo opportuni riferimenti più avanti.

Si vedrà inoltre che il problema enunciato, considerato nei soli termini TD ha una soluzione piuttosto semplice.

La soluzione è invece molto più complessa se siamo interessati - come accade di norma nella pratica industriale - anche all'aspetto cinetico del problema, cioè alla determinazione della velocità con cui le trasformazioni chimiche hanno luogo nel sistema reagente considerato⁴ e, in definitiva, alla determinazione dei tempi di reazione.

11.2.1 La soluzione del problema TD.

Il problema TD può essere affrontato essenzialmente in due modi:

1. nel modo stechiometrico;
2. nel modo non stechiometrico.

Nel modo *stechiometrico*, l'evoluzione del sistema dallo stato iniziale allo stato di equilibrio viene descritto da un insieme di reazioni indipendenti⁵ "i" ($i=1,2,\dots,r$) a ciascuna delle quali si associa una variabile evolutiva indipendente ξ_i , detta *grado di avanzamento* della reazione "i" e specificata più oltre.

Nel modo *non stechiometrico*, e ancora limitatamente alla sola valutazione di \mathbf{N}_{eq} , non è necessario fare alcun riferimento esplicito a equazioni di reazione: il fatto che nel sistema avvengano reazioni chimiche viene espresso implicitamente dalla condizione di invarianza delle masse dei singoli elementi (atomici) presenti nel sistema.

Se invece si affronta il problema dal punto di vista cinetico, le cose cambiano sostanzialmente: è d'obbligo una descrizione "stechiometrica" dell'evoluzione del sistema, e, al contrario di quanto accade per il problema TD, tanto più la previsione cinetica sarà affidabile quanto più le reazioni scelte per rappresentare l'evoluzione del sistema saranno "vicine" alle trasformazioni che realmente hanno luogo nel sistema stesso.

Premesso che nelle ipotesi fatte la funzione TD potenziale da considerarsi per lo studio della evoluzione del sistema è l'energia libera G , il problema ha le seguenti soluzioni:

1. modo stechiometrico

Individuata una base di r reazioni indipendenti "i" ($i=1,2,\dots,r$) e definite corrispondentemente le r variabili "grado di avanzamento" ξ_i ($i=1,2,\dots,r$) si minimizza la funzione $G(T,P,\mathbf{N}_0, \boldsymbol{\xi})$ rispetto alle ξ_i , ottenendo conseguentemente la r -pla $\boldsymbol{\xi}_{eq}$ e infine la n -pla \mathbf{N}_{eq} .

⁴ La trattazione cinetica non è di competenza di questo corso, ma vi si farà continuo riferimento proprio perché una trattazione delle reazioni chimiche che prescinda da fattori cinetici è *in generale assolutamente inaccettabile*.

⁵ Il significato "operativo" di questa parola sarà definito nel seguito. E' comunque opportuno notare a questo riguardo (e l'argomento sarà ripreso nel seguito) che, specificate le specie ritenute presenti nel sistema reagente all'equilibrio, si può determinare univocamente il numero r di tali reazioni indipendenti, ma esistono in generale più insiemi di r reazioni indipendenti che possono descrivere l'evoluzione del sistema ai fini della valutazione di \mathbf{N}_{eq} : ciò porta a concludere che tali insiemi di reazioni danno una descrizione *del tutto formale* della evoluzione del sistema e che quindi esse non descrivono le trasformazioni che, a livello atomico, hanno realmente luogo nel sistema.

2. modo non stechiometrico

Definiti gli invarianti di massa degli m elementi atomici ritenuti presenti nel sistema, si minimizza la G rispetto alle N_i sotto la condizione che valgano le m condizioni di invarianza dette: si ottiene conseguentemente la n -pla \mathbf{N}_{eq} .

Dal punto di vista del calcolo, si vede, come è mostrato più avanti, che, nel modo stechiometrico, il sistema risolvente ha un numero di variabili minore di quello relativo al modo non stechiometrico, ma è fortemente non lineare: nel modo non stechiometrico, invece, esso presenta una non linearità piuttosto debole. Si consiglia di conseguenza ed indicativamente il procedimento stechiometrico nei casi in cui il numero delle reazioni indipendenti non sia maggiore di 2 e il procedimento non stechiometrico negli altri casi.

11.3 Caso di una sola reazione indipendente.

Si ammetta come esempio che in un assegnato sistema reagente sia



la sola reazione significativa, con inizialmente un numero di moli $N_{A0} = 9$, $N_{B0} = 5$ e $N_{C0} = 0$. Si nota innanzitutto che la variazione delle masse molari delle singole specie che reagiscono e si producono al procedere della reazione considerata è proporzionale ai rispettivi coefficienti stechiometrici:

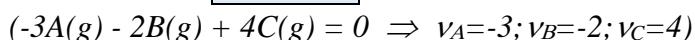
$$-\frac{\Delta N_A}{3} = -\frac{\Delta N_B}{2} = \frac{\Delta N_C}{4}, \quad (11.3.2)$$

dove $\Delta N_i = N_i - N_{i0}$ ($i = A, B, C$). Appare allora naturale definire una variabile, detta *grado di avanzamento* della reazione considerata, indicata con ξ e avente le dimensioni di una massa molare⁶ tale che

$$\boxed{\frac{\Delta N_i}{v_i} = \xi} \quad \text{e quindi} \quad \boxed{N_i = N_{i0} + v_i \xi \quad (i=1, 2, \dots, n)}. \quad (11.3.3)$$

Se si vuole che tale variabile assuma valori positivi nel verso diretto⁷ di reazione, e considerando i segni delle quantità ΔN_i , occorre che i v_i siano considerati *negativi per le specie reagenti e positivi per le specie prodotto*. La reazione chimica può allora scriversi sinteticamente nei termini

$$\boxed{0 = \sum_{i=1}^n v_i A_i}. \quad (11.3.4)$$



⁶ Nello svolgimento dei problemi, per ragioni di semplicità grafica e ove ciò non dia luogo a fraintendimenti, questa variabile verrà scritta, spesso ed equivalentemente, come X .

⁷ Cioè da sinistra verso destra. Nel verso opposto, cioè da destra verso sinistra, ξ avrà segno negativo.

Si dice che *l'alimentazione è stechiometrica* se le masse molari iniziali dei reagenti sono proporzionali ai rispettivi coefficienti stechiometrici⁸. Se l'alimentazione non è stechiometrica, si chiama *reagente limite q* quello che si esaurirebbe per primo al decorrere della reazione, ovvero quello per cui è minima la ξ che rende nulla N_q . Si definisce corrispondentemente il grado di avanzamento massimo ξ_{max} compatibile con la composizione iniziale del sistema.

Formalmente, se k è la generica specie reagente, si ha:

$$\boxed{\xi_{max} = \min_k \left(\frac{N_{k0}}{-v_k} \right)}, \quad (11.3.5)$$

ed è reagente limite la specie q (o le specie q) che individua la ξ_{max} .

Il dominio di definizione di ξ , se si ha presenza iniziale dei soli reagenti⁹, è quindi, in base alla sola stechiometria, $0 \leq \xi \leq \xi_{max}$. Studiando poi le condizioni evolutive dei sistemi reagenti, si vede che in generale la ξ corrispondente al raggiungimento dell'equilibrio, detta ξ_{eq} , è minore di ξ_{max} . Se, in particolare, accade che $\xi_{eq} = \xi_{max}$, si dice che nel sistema reagente considerato si ha *conversione totale*.

Più significativa rispetto alla ξ è la variabile adimensionale e normalizzata ε , detta *conversione* della reazione considerata, e definita nei termini

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\xi}{\xi_{max}}}. \quad (11.3.6)$$

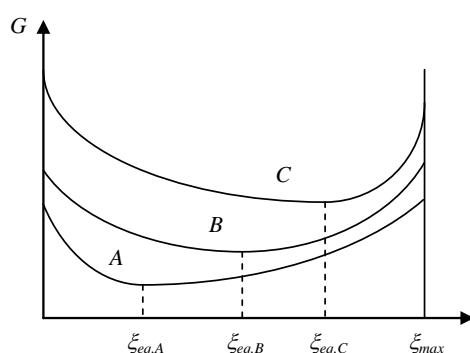


Figura 11.3.1 – Rappresentazione grafica di possibili andamenti dell'energia libera G di un sistema reagente chiuso, sede di una sola reazione significativa, tenuto a temperatura e pressioni date, al variare del grado di avanzamento ξ . I casi A, B e C si riferiscono a 3 diverse condizioni iniziali.

Tale variabile ha limiti di variabilità (0, 1) e dà una idea immediata dell'avanzamento effettivo della reazione rispetto al valore ξ_{max} individuabile tramite la composizione iniziale del sistema reagente. Ad esempio, nel sistema reagente prima considerato, l'alimentazione non è stechiometrica, B è il reagente limite e $\xi_{max} = 2.5$ (se B reagisse completamente, rimarrebbero non reagite 1.5 moli di A). Dunque, se $\xi=1$, si ha $\varepsilon=0.4$, cioè ha reagito il 40% del massimo possibile.

Poste queste definizioni, si può affermare che sono punti di equilibrio stabile per il sistema reagente considerato, a T e P costanti, quelli in cui la sua energia libera G , rispetto all'unica variabile¹⁰ ξ , è minima.

⁸ Banalmente, questa definizione ha senso se vi sono almeno *due* specie reagenti.

⁹ E, comunque, non di tutti i prodotti. Infatti, nel caso in cui fossero presenti inizialmente tutti i prodotti di reazione, bisognerebbe considerare anche valori negativi di ξ (con un minimo $\xi_{min} < 0$) ai quali corrisponde, come si è detto, una regressione della reazione.

¹⁰ Avendo fissato le variabili T , P ed N_0 , la $G(T,P,N)$ si riduce a una funzione della sola ξ , dato che $N \equiv (N_1, N_2, \dots, N_n)$, $N_0 \equiv (N_{10}, N_{20}, \dots, N_{n0})$ e che $N_i = N_{i0} + v_i \xi$.

Coerentemente coi metodi dell'Analisi Matematica, per la ricerca di tali punti di minimo si dovrebbe risolvere il sistema

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right) > 0, \quad (11.3.7)$$

nei punti ξ interni all'intervallo $(0, \xi_{max})$ e si dovrebbero considerare inoltre i valori di G , $G(0)$ e $G(\xi_{max})$, relativi ai punti di frontiera. In realtà, considerando la forma che la funzione G assume per la quasi totalità dei sistemi reagenti reali, si fa l'ipotesi, drasticamente semplificativa, *che G ammetta un solo punto di minimo, che tale punto di minimo sia interno all'intervallo $(0, \xi_{max})$ e che in tale intervallo non esistano altri punti stazionari oltre il punto di minimo detto.* Conseguentemente ξ_{eq} è univocamente individuabile tramite l'equazione

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = 0, \quad \text{con} \quad 0 < \xi < \xi_{max} \quad (11.3.8)$$

Schematicamente, è d'uso riferirsi alle tre situazioni illustrate in **figura 11.3.1**: la curva *A* si riferisce a un sistema reagente con una bassa conversione d'equilibrio, la curva *B* a un sistema con una conversione media e la curva *C* a un sistema con una conversione pressoché totale.

A questo riguardo, vedremo che, pur essendoci un ovvio interesse ad ottenere un elevato valore della conversione di equilibrio ε_{eq} , il che si può fare attraverso una adeguata scelta dei parametri TD di processo (T, P, N_0) , in diversi sistemi reattivi di interesse industriale è necessario accettare conversioni di equilibrio piuttosto basse quando considerazioni di natura anche *non* TD mostrano che condizioni di processo (T, P, N_0) a cui corrispondono conversioni elevate sono inattuabili o inaccettabili¹¹.

Infine, è importante sottolineare che la reazione chimica utilizzata deve contenere tutte le specie presenti (a parte eventuali composti inerti), ma non rappresenta la reazione chimica che effettivamente avviene a livello molecolare, poiché, come già detto, dal punto di vista termodinamico una reazione chimica rappresenta semplicemente un'equazione stechiometrica che traduce il vincolo di conservazione della materia a livello di specie atomiche.

11.3.1 Trasformazione dell'equazione di equilibrio.

L'equazione $(\partial G / \partial \xi) = 0$ richiede l'esplicitazione della funzione G negli argomenti T , P , N_0 , ξ , la sua derivazione rispetto a ξ . La soluzione in ξ dell'equazione che ne consegue può essere posta una volta per tutte in una forma più comoda ai fini della sua risoluzione. Nel caso di un sistema reattivo omogeneo, tale trasformazione è nei termini che seguono¹².

Denotando con l'indice "k" tutte le specie presenti nel sistema e con l'indice "i" le sole specie partecipanti alla reazione, si ha:

¹¹ Possono essere esempi in tal senso il processo industriale di sintesi dell'ammoniaca e quello di ossidazione catalitica della anidride solforosa, per le quali si accetta di ottenere, per ragioni del tipo detto, una conversione piuttosto limitata.

¹² Per sistemi eterogenei basta estendere opportunamente il risultato a un sistema reagente composto di più fasi.

$$G = \sum_k N_k \mu_k \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_k \frac{\partial N_k}{\partial \xi} \mu_k + \sum_k N_k \frac{\partial \mu_k}{\partial \xi}. \quad (11.3.9)$$

Avendosi poi

$$\begin{aligned} N_i &= N_{i0} + v_i \xi \Rightarrow \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = v_i \\ N_{k \neq i} &= \text{costante} \Rightarrow \frac{\partial N_{k \neq i}}{\partial \xi} = 0, \end{aligned}$$

e quindi

$$\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \mu_i = \sum_i v_i \mu_i$$

e, d'altra parte, essendo in condizioni isobare – isoterme,

$$\sum_k N_k \frac{\partial \mu_k}{\partial \xi} = 0, \quad (\text{Gibbs-Duhem}),$$

si conclude che

$$\boxed{\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i v_i \mu_i = 0}. \quad (11.3.10)$$

Il potenziale chimico μ_i è legato alla fugacità di componente \hat{f}_i da $d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i$. Integrando questa relazione tra lo stato del sistema (determinato dalla sua temperatura T , pressione P e composizione \mathbf{x}) e uno stato di riferimento arbitrario, purché alla stessa T , otteniamo:

$$\boxed{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i(T, P^\circ, \mathbf{x}^\circ) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^\circ(T, P^\circ, \mathbf{x}^\circ)}},$$

in cui con l'apice "°" si indica un opportuno stato standard per la specie " i " considerata. Dunque, sostituendo questa relazione nell'equazione d'equilibrio $(\partial G / \partial \xi) = \sum v_i \mu_i = 0$, si ottiene la seguente equazione adimensionale,

$$\boxed{\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left(-\frac{1}{RT} \sum_i v_i \mu_i^\circ \right)}. \quad (11.3.11)$$

Lo stato standard, ovviamente, è in larga misura arbitrario. La scelta più conveniente è quella per cui gli stati standard per i componenti di sistemi chimicamente reagenti siano *alla stessa temperatura* del sistema reagente e alla pressione di 1 atm.¹³ In tale stato standard, inoltre, la generica specie i considerata, è pura (se tale specie può esistere pura nelle condizioni

¹³ Più precisamente, per i componenti gassosi, si sceglie una pressione P tale che la fugacità del componente gassoso puro i considerato sia, alla temperatura T di reazione, 1 bar: $f_i(T, P) = 1 \text{ bar}$. Nella maggior parte dei casi la temperatura T del sistema reagente è tale che le condizioni (T, P) considerate si possono ritenere di gas ideale e quindi si può ritenere $P = f_i(T, P) = 1 \text{ bar}$.

considerate) o in miscela (in genere soluzione acquosa diluita, se tale specie non può esistere pura nelle condizioni considerate). La descrizione di tale stato standard è formalmente rappresentata dalla variabile \mathbf{x}° . Quando lo stato standard consiste nel componente puro, ovviamente $\mu_i^0 = g_i^0$.

Le grandezze μ_i° ed \hat{f}_i° che compaiono in questa equazione devono essere necessariamente riferite allo stesso stato standard e, avendo precisato pressione e composizione di tale stato standard, esse, come anche tutte le altre grandezze TD riferite allo stato standard, vengono ad essere funzione della sola temperatura.

11.4 Una simbologia specifica per le reazioni chimiche.

Si riportano nel seguito simbologie e nomenclature specifiche usate universalmente, per motivi storici o di comodo, nell'ambito delle reazioni chimiche.

- Il “Delta f di reazione” (“ $\Delta_r f$ ”).

Si denoma in questo modo¹⁴, con riferimento alla generica grandezza estensiva F relativa al sistema reagente isotermo isobaro considerato, la quantità definita come

$$\boxed{\Delta_r f = \frac{\partial F}{\partial \xi}}, \quad (11.4.1)$$

ed esprimibile anche, per il teorema di Eulero, come¹⁵

$$\boxed{\Delta_r f = \sum_i \nu_i \bar{f}_i}. \quad (11.4.2)$$

Questa grandezza è un indice significativo e ricorrentemente usato per descrivere il modo di variare della F al procedere della reazione¹⁶.

Nel caso specifico di situazioni riferite allo stato standard, essendo¹⁷ $\bar{f}_i = \hat{f}_i^\circ$, si ottiene

$$\boxed{\Delta_r f^\circ = \sum_i \nu_i \hat{f}_i^\circ}, \quad (11.4.3)$$

¹⁴ E' opportuno rilevare la necessità di una simbologia specifica per l'operazione detta, che spesso si trova indicata in letteratura semplicemente come Δ . Questa rappresentazione è da ritenersi non accettabile perché il simbolo Δ ha già un significato matematico “consacrato” dall'uso secolare ed esprime una variazione finita della grandezza cui si riferisce. Ciò non è vero per il Δ_r né quantitativamente, perché esso non esprime una variazione finita della grandezza cui si riferisce, né dimensionalmente, dato che l'operazione detta equivale ad una divisione per una massa molare.

¹⁵ La dimostrazione è identica a quella vista per l'Eq. (11.3.10), con $F=G$.

¹⁶ Tali derivate, variabili in generale con ξ , vengono ad essere grandezze intensive (e quindi funzioni di (T,P,\mathbf{x})) e sono dette *grandezze di reazione* (entalpia di reazione, entropia di reazione, energia libera di reazione ecc.).

¹⁷ In questo stretto contesto f_k non rappresenta la fugacità, bensì la grandezza molare associata alla generica grandezza estensiva F .

detto “delta f di reazione standard”. Con questa simbologia, la condizione di equilibrio può scriversi nei termini

$$\boxed{\Delta_r g = 0}, \quad (11.4.4)$$

ovvero, nella forma trasformata adimensionale, come

$$\boxed{\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right)^{\nu_i} = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^\circ}{RT} \right)}. \quad (11.4.5)$$

- **Le “attività” a_i delle specie “ i ” presenti nel sistema reagente.**

Per ragioni di brevità formale, i rapporti (adimensionali) tra le fugacità \hat{f}_i ed \hat{f}_i° della generica specie “ i ” che compaiono nella forma trasformata adimensionale dell’equazione di equilibrio vengono dette *attività* a_i della specie “ i ” rispetto allo stato standard individuato dall’apice “ $^\circ$ ”:

$$\boxed{a_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ}}. \quad (11.4.6)$$

- **Le produttorie a sinistra, $K_{(\dots)}$, nell’equazione adimensionale di equilibrio.**

Per ragioni di brevità, le produttorie di quantità a_i , ciascuna elevata al suo coefficiente stechiometrico ν_i , presenti nell’equazione di equilibrio adimensionale, sono indicati come K_a . Ad esempio, se i termini considerati sono le attività delle singole specie “ i ”, si ha:

$$\boxed{K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \cdots a_n^{\nu_n}}. \quad (11.4.8)$$

- **La “costante di equilibrio” K_{eq} .**

Per ragioni storiche e di brevità formale, il termine di destra dell’equazione di equilibrio nella forma trasformata adimensionale, che è funzione della sola temperatura, viene detto “costante di equilibrio di quella reazione a quella temperatura”, ed indicato con K_{eq} :

$$\boxed{K_{eq}(T) = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^\circ(T)}{RT} \right)}. \quad (11.4.7)$$

Come si vede, abbiamo ottenuto una tipica relazione di Arrhenius.

- **Nuova scrittura dell’equazione di equilibrio adimensionale**

Usando tutti i formalismi detti, l’equazione di equilibrio adimensionale viene scritta in definitiva come

$$K_a(T, P, \mathbf{N}_0, \xi) = K_{eq}(T). \quad (11.4.9)$$

La semplificazione che si ottiene trasformando l'equazione di equilibrio nei termini detti deriva dal fatto che le attività a_i delle singole specie hanno una espressione piuttosto semplice in gran parte dei sistemi reagenti di nostro interesse e sono facilmente esplicitabili, in ultima analisi, nell'incognita ξ . Nel manuale dei dati si riporta una tabella, che sarà d'uso ricorrente, in cui sono indicate le espressioni delle attività dei singoli componenti, rispetto agli stati standard detti, nei sistemi reagenti di nostro maggiore interesse.

11.5 Valutazione della funzione $K_{eq}(T)$.

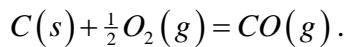
La funzione adimensionale $K_{eq}(T)$ rappresenta in generale il termine noto dell'equazione di equilibrio. Dato che

$$K_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ(T)}{RT}\right) \quad \text{dove} \quad \Delta_r g^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ, \quad (11.5.1)$$

la sua valutazione coincide sostanzialmente con quella della energia libera di reazione standard alla temperatura in oggetto. Ai fini della valutazione di tale ultima grandezza, riterremo di disporre, e quindi di poter utilizzare, delle energie libere di formazione standard delle specie chimiche partecipanti alla reazione in oggetto¹⁸ alla temperatura di interesse.

Definita come *reazione di formazione standard* della generica specie k a una certa temperatura T una reazione che ha come prodotto la specie k nel suo stato standard a quella temperatura e come reagenti *gli elementi* che compongono k , nel loro stato standard alla stessa temperatura T , si definiscono grandezze di formazione standard della specie k alla temperatura che si considera quelle relative alla reazione suddetta. Tali grandezze di formazione sono identicamente nulle a qualsiasi temperatura per *gli elementi* nel loro stato standard a quella temperatura¹⁹.

Ad esempio a temperature alle quali il carbonio è solido, la reazione di formazione di CO è



Corrispondentemente, possono definirsi ad esempio l'energia libera di formazione standard e l'entalpia di formazione standard nei termini

$$\begin{aligned} \Delta_r g^\circ_{f, CO(g)} &= \mu^\circ_{CO(g)} - \mu^\circ_{C(s)} - \frac{1}{2} \mu^\circ_{O_2(g)}, \\ \Delta_r h^\circ_{f, CO(g)} &= h^\circ_{CO(g)} - h^\circ_{C(s)} - \frac{1}{2} h^\circ_{O_2(g)}. \end{aligned}$$

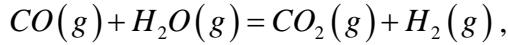
¹⁸ In letteratura sono riportati altri metodi per la valutazione delle energie libere di reazione standard, che fanno ricorso ad informazioni TD diverse dalle energie libere di formazione standard.

¹⁹ Infatti tali reazioni, per gli elementi, si riducono ad altrettante identità.

Nella **Tabella B.5** e relativamente alle specie chimiche k di comune interesse sono riportate tabelle, a 298 K , delle grandezze di formazione standard $\Delta_r h_f^\circ k$ e $\Delta_r g_f^\circ k$. Altri dati sono facilmente reperibili sul sito web nel National Institute of Standards and Technology (NIST). Facendo uso della (facilmente dimostrabile) *additività degli effetti di reazione standard*, si può dimostrare che, utilizzando tali tabelle, è possibile ricavare l'energia libera di reazione standard²⁰ a 298 K di qualsivoglia reazione i cui reagenti e prodotti siano presenti nelle tabelle suddette, nei termini

$$\boxed{\Delta_r g^\circ(298K) = \sum \nu_k \Delta_r g_{f,k}^\circ(298K)}. \quad (11.5.2)$$

Ad esempio, per la reazione



utilizzando i valori dell'energia libera di reazione standard a 298 K disponibili nella Tabella a fine Capitolo, si ha:

$$\begin{aligned} \Delta_r g^\circ(298K) &= 1 \times \Delta_r g_{f,CO_2(g)}^\circ(298K) + 1 \times \Delta_r g_{f,H_2(g)}^\circ(298K) + (-1) \times \Delta_r g_{f,CO(g)}^\circ(298K) + \\ &+ (-1) \times \Delta_r g_{f,H_2O(g)}^\circ(298K) = -394.38 + 0 - (-137.16) - (-228.42) = -28.8\text{ KJ / mole} \end{aligned}$$

Per ciò che riguarda la variazione con T di tale grandezza occorre distinguere due casi:

a) Nell'intervallo²¹ (T_0, T) lo stato di aggregazione delle specie partecipanti alla reazione non varia.

Per risolvere il problema in questi termini e in modo esatto occorre conoscere le grandezze $\Delta_r g^\circ$ e $\Delta_r s^\circ$ alla temperatura T_0 ²² e le funzioni $c_{p,k}^\circ(T)$ nell'intervallo (T_0, T) . Dalle relazioni (di immediato ottenimento)

$$\frac{\partial(\Delta_r g^\circ)}{\partial T} = -\Delta_r s^\circ; \quad \frac{\partial(\Delta_r s^\circ)}{\partial T} = \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T}, \quad (11.5.3a)$$

ovvero

$$\boxed{\frac{\partial(\Delta_r g^\circ/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r h^\circ}{T^2}; \quad \frac{\partial(\Delta_r h^\circ)}{\partial T} = \Delta_r c_p^\circ}, \quad (11.5.3b)$$

si ottiene, mediante adeguata integrazione, il valore della funzione $\Delta_r g^\circ(T)$, ovvero della funzione $K_{eq}(T)$, alla temperatura di interesse. In particolare, dalla prima delle (11.5.3b), otteniamo la cosiddetta equazione di Van 't Hoff,

²⁰ Come anche, in modo analogo, l'*entalpia di reazione standard*. Di questa grandezza si parlerà nell'ambito degli effetti termici di reazione chimica.

²¹ La temperatura delle tavole dei dati, che in generale è 298 K , sarà indicata con T_0 .

²² Ovvero $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$, dato che, a qualsiasi temperatura T_0 , si ha: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T_0 \Delta_r S^\circ$.

$$\frac{d(\ln K_{eq})}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R}. \quad (11.5.4)$$

Questa relazione mostra che le curve $\ln K_{eq} - 1/T$ sono crescenti quando $\Delta_r h^\circ < 0$, cioè la reazione è esotermica, mentre sono decrescenti quando $\Delta_r h^\circ > 0$, cioè la reazione è endotermica.

Per una valutazione del $\Delta_r g^\circ(T)$ di prima approssimazione si può ricorrere a una delle due espressioni equivalenti tra loro,

$$\Delta_r g^\circ(T) \cong \Delta_r g^\circ(T_0) - \Delta_r s^\circ(T_0)(T - T_0) = \Delta_r h^\circ(T_0) - T\Delta_r s^\circ(T_0), \quad (11.5.5a)$$

ovvero²³

$$\frac{\Delta_r g^\circ(T)}{T} \cong \frac{\Delta_r g^\circ(T_0)}{T_0} - \Delta_r h^\circ(T_0)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right), \quad (11.5.5b)$$

nelle quali si sono ritenute costanti²⁴ con T rispettivamente $\Delta_r s^\circ$ e $\Delta_r h^\circ$. In particolare, dalla (11.5.5b) si ottiene la (11.5.4):

$$\ln \frac{K_{eq}}{K_{eq1}} = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right), \quad (11.5.6a)$$

mentre dalla (11.5.5a),

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta_r h^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r s^\circ}{R}, \quad (11.5.6b)$$

che conferma che, in prima approssimazione, le curve $\ln K_{eq} - 1/T$ sono delle rette con coefficiente angolare $-\Delta_r h^\circ/R$ [e con intercetta sull'asse delle ordinate, per $1/T = 0$, uguale a $\Delta_r s^\circ/R$]. Le curve sperimentali di **Figura B.10** dimostrano che tale ipotesi è ragionevole, purché l'intervallo di temperatura non sia troppo elevato. Si noti che l'entalpia di reazione $\Delta_r h^\circ$ è il calore assorbito dal sistema a temperatura e pressione costante durante la reazione e quindi si ha $\Delta_r h^\circ > 0$ per reazioni esotermiche mentre $\Delta_r h^\circ < 0$ per reazioni endotermiche. Quindi in **Figura B.10** le curve crescenti si riferiscono a reazioni endotermiche, mentre le curve decrescenti si riferiscono a reazioni esotermiche. Inoltre, dalle (11.5.6) appare evidente che quando $\Delta_r h^\circ < 0$, al crescere della temperatura la costante di equilibrio K_{eq} diminuisce, mentre, al contrario, per $\Delta_r h^\circ > 0$, al crescere della temperatura la costante di equilibrio K_{eq} aumenta.

Per una valutazione più accurata della costante di equilibrio $K_{eq}(T)$ occorre integrare le (11.5.3). Dato che il procedimento di calcolo è tedioso ed è spesso fonte di errori, *si consiglia vivamente l'esecuzione manuale di questo tipo di calcoli*. In ogni modo, sono disponibili

²³ E' opportuno notare che queste approssimazioni non equivalgono a ritenere costanti con T le singole s_k° e le singole h_k° (che sono funzioni *forti* della temperatura), bensì le loro combinazioni lineari secondo le v_k , che sono in generale funzioni *deboli* della temperatura, dato che alcuni v_k sono positivi ed altri v_k sono negativi.

²⁴ Si può facilmente dimostrare che le ipotesi $\Delta_r s^\circ$ costante e $\Delta_r h^\circ$ costante sono, in quest'ambito, tra loro equivalenti ed equivalenti all'ipotesi che $\Delta_r c_p = 0$.

numerosi codici commerciali che compiono tale operazione fornendo la $K_{eq}(T)$ in ogni condizione di temperatura e pressione.

b) Nell'intervallo (T_0, T) lo stato di aggregazione di una o più specie partecipanti alla reazione varia.

In questo caso conviene valutare l'andamento con la temperatura dei singoli μ_k° tenendo presente che²⁵ $\mu_k^\circ(T_0) = h_k^\circ(T_0) - T_0 s_k^\circ(T_0) = \Delta_r h_{f,k}^\circ(T_0) - T_0 s_k^\circ(T_0)$ e considerando le variazioni delle proprietà TD della specie k alla temperatura alla quale si ha il cambiamento di fase. Si scriverà infine, alla temperatura di interesse,

$$\Delta_r g^\circ(T) = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ(T). \quad (11.5.7)$$

Ai fini di una corretta valutazione della variazione di tali proprietà nei punti in cui si ha variazione di fase distingueremo due casi:

• La specie k ha una transizione di fase allo stato condensato (es. fusione).

Se T_f è la temperatura di fusione si ha, abbastanza indipendentemente dalla pressione a cui avviene la transizione²⁶

$$\begin{aligned} \mu_k^\circ(l)(T_f) &= \mu_k^\circ(s)(T_f), \\ s_k^\circ(l)(T_f) &= s_k^\circ(s)(T_f) + \frac{\Delta h_f}{T_f}, \\ c_{pk}^\circ(l)(T) &\neq c_{pk}^\circ(s)(T). \end{aligned}$$

• La specie k ha una transizione di fase coinvolgente la fase gas (es. vaporizzazione).

Sia T_b la temperatura di vaporizzazione. Se la pressione P a cui ha luogo il cambiamento di stato che si considera è 1 atmosfera, stato reale e stato standard del gas si possono riteneri coincidenti e le conclusioni sono analoghe a quelle del caso precedente:

$$\begin{aligned} \mu_k^\circ(g)(T_b) &= \mu_k^\circ(l)(T_b), \\ s_k^\circ(g)(T_b) &= s_k^\circ(l)(T_b) + \frac{\Delta h_v}{T_b}, \\ c_{pk}^\circ(g)(T) &\neq c_{pk}^\circ(l)(T). \end{aligned}$$

Se la pressione P a cui ha luogo il cambiamento di stato considerato è diversa da quella atmosferica, bisogna tenere conto del fatto che la pressione dello stato standard dei componenti gassosi è 1 atm e che sia μ_k che s_k sono, per una fase gassosa, funzioni forti della pressione e

²⁵ Se lo stato standard di k si riferisce ad una situazione in miscela e non ad un componente puro, si ha $\mu_k^\circ = \bar{h}_k^\circ - T_0 \bar{s}_k^\circ$.

²⁶ Com'è noto, la pressione influenza poco le proprietà TD delle fasi condensate e quindi ancor meno le loro variazioni.

vanno quindi opportunamente "riportati" a pressione atmosferica. Si lasciano al lettore la considerazione critica e la soluzione di questo problema.

11.6 La risoluzione esplicita della equazione di equilibrio.

Come abbiamo visto, nell'equazione di equilibrio nella forma

$$K_a = K_{eq} \Leftrightarrow \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r g^\circ}{RT} \right). \quad (11.6.1)$$

il secondo membro è una funzione nota della temperatura, mentre il primo membro è in generale una funzione algebrica fortemente non lineare di ξ , così che la risoluzione dell'equazione di equilibrio va effettuata, in generale, con adeguati metodi numerici non "esatti", nel dominio $0 < \xi < \xi_{max}$.

Per far ciò è necessario esplicitare ξ , che compare implicitamente in tutte le grandezze che contengono, in modo esplicito od implicito, le variabili di composizione x_i , frazioni molari delle specie presenti nel sistema reagente. Assegnando i pedici "k" e "q" alle specie partecipanti alla reazione che si considera e il pedice "in" agli inerti rispetto a tale reazione, ciò si fa tramite le relazioni:

$$x_q(\xi) = \frac{N_q(\xi)}{N_{tot}(\xi)}; \quad x_{in}(\xi) = \frac{N_{in}}{N_{tot}(\xi)}, \quad (11.6.2)$$

dove

$$N_q(\xi) = N_{q0} + \nu_q \xi; \quad N_{in} = N_{in0}; \quad N_{tot}(\xi) = N_{in} + \sum_k N_k(\xi) = N_{in0} + \sum_k N_{k0} + \xi \nu, \quad (11.6.3)$$

in cui le $N_k(\xi)$ e le $N_{tot}(\xi)$ si ottengono in modo immediato da un bilancio di materia e $\nu = \sum_k \nu_k$

La n -pla $\mathbf{x}(\xi)$, che ha come componenti le x_k e le x_{in} , compare inoltre nelle espressioni di tipo $\gamma_i(T, P, \mathbf{x})$ e $\hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{x})$, tipiche di componenti di sistemi reagenti con fasi che non possono considerarsi miscele ideali.

Miscele gassose

In questo caso, $\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$, dove y_i sono le frazioni molari e $\hat{\phi}_i$ sono i coefficienti di fugacità di miscela (8.6.15). Relativamente a un sistema reagente costituito da una miscela ideale di gas ideali con frazioni molari y_i , otteniamo le seguenti trasformazioni:

$$[a_i = y_i \tilde{P}] ; \quad K_{eq} = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i (y_i \tilde{P})^{\nu_i} = \tilde{P}^\nu \prod_i (y_i)^{\nu_i} = K_N \left(\frac{\tilde{P}}{N_{tot}} \right)^\nu, \quad (11.6.4)$$

dove

$$\boxed{\tilde{P} = \frac{P}{1\text{bar}}; \quad y_i = \frac{N_i}{N_{tot}} = y_i(\xi); \quad K_N = \prod_i (N_i)^{\nu_i}; \quad \nu = \sum \nu_i.} \quad (11.6.5)$$

Si noti che \tilde{P} è una grandezza adimensionale, pari al valore numerico della pressione espresso in bar. Per esempio, se $P = 2 \text{ bar}$, $\tilde{P} = 2$. Lo stesso vale per le \tilde{P}_k , che sono i valori numerici delle pressioni parziali espressi in atmosfere.

Nel caso di miscele di gas non ideali, la pressione parziale P_i del caso precedente deve essere moltiplicata per $\hat{\phi}_i$, ottenendo,

$$\boxed{a_i = y_i \tilde{P} \hat{\phi}_i \quad ; \quad K_{eq} = K_{\hat{\phi}} K_N \left(\frac{\tilde{P}}{N_{tot}} \right)^\nu}, \quad (11.6.6)$$

dove

$$\boxed{K_{\hat{\phi}} = \prod_i (\hat{\phi}_i)^{\nu_i}.} \quad (11.6.7)$$

In particolare, nel caso di miscele ideali di gas reali, si ha $\hat{\phi}_i = \varphi_i$.

Si noti dalla (11.6.4) che, per $\nu > 0$, cioè quando la reazione chimica causa un aumento del numero di moli, e quindi del volume totale, tenendo costante T , e quindi K_{eq} , al crescere di P deve diminuire K_N e dunque l'equilibrio di reazione si sposta a sinistra, mentre l'opposto occorre quando $\nu < 0$.

La metodologia proposta, che consiste nell'esplicitare ξ nell'equazione d'equilibrio e risolvere successivamente in ξ l'equazione che si ottiene, è di validità generale ed è vivamente consigliata anche se, in qualche caso particolarmente semplice, la soluzione risulta possibile con altri modi, più semplici, di procedere.

Miscele liquide

In questo caso, $\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$, dove x_i sono le frazioni molari e γ_i sono i coefficienti di attività. Dunque si ha: $a_i = \hat{f}_i / f_i^o = \gamma_i x_i (f_i / f_i^o)$. Considerando che, a T costante, $d \ln f_i = (v_i / RT) dP$, dove il volume del liquido, v_i , è circa costante, otteniamo che, per pressioni non troppo alte, la correzione di Poynting è trascurabile, cioè: $\ln(f_i / f_i^o) = v_i (P - P_o) / RT \ll 1$, dove $P_o = 1 \text{ bar}$. Dunque alla fine $f_i \approx f_i^o$ e otteniamo:

$$\boxed{a_i = x_i \gamma_i \quad ; \quad K_{eq} = \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i}.} \quad (11.6.8)$$

In particolare, per miscele ideali o per componenti con $x_i \approx 1$, si ha $\gamma_i = 1$, mentre per componenti diluiti, in base alla legge di Henry, si ha: $\gamma_i = k_{i,m} / f_i$, dove $k_{i,m}$ è la costante di Henry.

Solidi puri

Spesso si incontrano dei solidi puri (e non miscele di solidi) che reagiscono con miscele liquide o gassose. In questo caso, ripetendo l'analisi relativa alle miscele liquide, ritenendo trascurabile la correzione di Poynting e con $x_i = \gamma_i = 1$, otteniamo:

$$a_i = 1. \quad (11.6.9)$$

11.7 Previsione del verso evolutivo di un sistema reagente.

Dato un sistema reagente in condizioni (T, P, N) , sede di una sola reazione significativa e in cui siano presenti sia i *reagenti* che i *prodotti* di reazione, ci chiediamo se è possibile prevedere il verso dell'evoluzione spontanea di reazione senza risolvere l'equazione d'equilibrio. Per rispondere a tale domanda basta osservare che, se nel punto considerato $\partial G / \partial \xi < 0$, l'energia libera diminuisce al crescere di ξ , e quindi il sistema tende ad evolversi nel senso diretto di reazione; se invece $\partial G / \partial \xi > 0$, il sistema tende ad evolversi nel senso inverso.

Tenendo allora presente che

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_i, \quad (11.7.1)$$

si hanno le implicazioni

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} < 0 \Rightarrow \sum_i v_i \ln a_i < -\frac{1}{RT} \sum_i v_i \mu_i^\circ \Rightarrow K_a < K_{eq}, \quad (11.7.2a)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} > 0 \Rightarrow \sum_i v_i \ln a_i > -\frac{1}{RT} \sum_i v_i \mu_i^\circ \Rightarrow K_a > K_{eq}. \quad (11.7.2b)$$

essendo

$$K_a = \exp\left(\sum_i v_i \ln a_i\right) \quad \text{e} \quad K_{eq} = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i v_i \mu_i^\circ\right) \quad (11.7.3)$$

e conservando la funzione esponenziale, in quanto monotona crescente, i criteri d'ordine. Valutate, in definitiva, K_a nel punto (T, P, N) e K_{eq} nel punto T , per dare risposta al problema detto basterà eguagliare tra loro tali quantità.

11.8 Realizzabilità industriale delle reazioni chimiche in termini del solo $\Delta_r g^\circ$:

Non esiste un criterio esatto per prevedere indicativamente un valore della conversione di equilibrio che si possa basare sul solo dato standard $\Delta_r g^\circ(T)$, dato che, in tale quantità, non compaiono le variabili P ed \mathbf{N}_0 , tipiche del sistema reagente considerato e dato che ξ_{eq} è funzione anche di quelle variabili. Ciò non di meno, è utile tenere presenti i seguenti criteri, generali ed indicativi, di realizzabilità industriale delle reazioni chimiche (salvo a scegliere un adeguato sistema reagente, con variabili (T, P, \mathbf{N}_0) che le realizzino), criteri basati sul solo valore di $\Delta_r g^\circ(T)$, cioè sul solo valore di K_{eq} :

- $\Delta_r g^\circ(T) < 0$ (ovvero $K_{eq} \geq 1$) La reazione può dare buone rese TD quali che siano P ed \mathbf{N}_0 .
- $0 < \Delta_r g^\circ(T) < 10 \text{ Kcal/mole}$: La reazione può dare buone rese solo utilizzando adeguati valori di P ed \mathbf{N}_0 .
- $\Delta_r g^\circ(T) > 10 \text{ Kcal/mole}$: La reazione *non* può dare buone rese, quali che siano i valori di P ed \mathbf{N}_0 .

11.9 Sistemi reagenti isotermi “liberi” a volume costante.

L'equazione di equilibrio per sistemi reagenti a volume costante e senza scambio di lavoro elettrico (“liberi”) e relativamente a una sola reazione significativa, è nei termini, facilmente dimostrabili:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{TV} = \sum_i V_i \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_{j \neq i}} = \sum_i V_i \mu_i, \quad (11.9.1)$$

dove abbiamo considerato il fatto che

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_{j \neq i}}. \quad (11.9.2)$$

Si conclude che la trattazione formale dell'equilibrio di reazione in questo caso è identica a quella che si è fatta per il caso in cui si è ritenuto valido, invece del vincolo $V = \text{costante}$, il vincolo $P = \text{costante}$. La differenza sostanziale tra i due casi consiste nel fatto che, nel caso a volume costante, le variabili operative sono $(T, V, \mathbf{N}_0, \xi)$ e non $(T, P, \mathbf{N}_0, \xi)$. Per la risoluzione del problema, allora, si scrive l'equazione di equilibrio nei termini soliti, cioè

$$K_a(T, P, \mathbf{N}_0, \xi) = K_{eq}(T) \quad (11.9.3)$$

e, facendo uso della correlazione volumetrica $P=P(T,V,\mathbf{N}_0,\xi)$ della miscela reagente in esame, esplicitata in P , si porta nella forma

$$K_a \left[T, P(T, V, \mathbf{N}_0, \xi), \mathbf{N}_0, \xi \right] = K_a(T, V, \mathbf{N}_0, \xi) = K_{eq}(T), \quad (11.9.4)$$

che è quella da cui si può ottenere la ξ_{eq} assegnate le variabili operative (T, V, \mathbf{N}_0) .

Dal punto di vista del calcolo e rispetto al caso a P costante, le cose in generale si complicano perché nella equazione d'equilibrio la variabile P , che prima era indipendente, viene ad essere sostituita dalla funzione, in genere piuttosto complessa, $P = P(T, V, \mathbf{N}_0, \xi)$.

11.10 Sistemi reagenti aperti.

Come si è più volte detto nell'ambito di questo capitolo, non è possibile progettare in modo soddisfacente alcun reattore chimico senza una soddisfacente conoscenza delle reazioni che in esse hanno realmente luogo e della loro cinetica. Si sono pertanto studiati i sistemi reagenti chiusi rispetto alla variabile grado d'avanzamento ξ , ma non rispetto alla variabile tempo, contenuta nella velocità di reazione $d\xi/d\theta$. Ciò comporta, lo si ripete, che con i metodi esposti si può prevedere la composizione di equilibrio N_{eq} di un sistema reagente chiuso, ma non il tempo che il sistema impiega per raggiungerla partendo da certe condizioni iniziali e rispettando certi vincoli evolutivi.

Per quanto riguarda i sistemi reattivi aperti, la dipendenza del risultato da cinematiche non solo reattive, ma anche di trasferimento di materia e di calore, è molto più stretta e, per esemplificare qualche situazione reattiva descritta nel seguito, saremo costretti a fare ipotesi cinematiche drastiche, che non possono considerarsi di alcuna generalità.

Ci riferiremo, nella specie, a reattori stazionari a pistone (plug flow reactors) e a reazioni in atmosfera libera.

11.10.1 Reattore aperto stazionario con flusso a pistone (plug-flow reactor).

Con la denominazione reattore con "flusso a pistone", si intende un reattore aperto nel quale il generico elemento fluido reagente procede senza mescolarsi sensibilmente né con l'elemento fluido che lo precede né con l'elemento fluido che lo segue.

Se si fa l'ipotesi, di natura cinetica, che la reazione o le reazioni che si considerano avvenire nel reattore stesso siano sostanzialmente istantanee²⁷, si può supporre che il generico elemento fluido viaggiante nel reattore raggiunga istantaneamente le condizioni di equilibrio chimico individuate dalle variabili TD (T, P) che si hanno in quel punto del reattore e dalla composizione d'ingresso \mathbf{x}_{in} . E' possibile di conseguenza assumere che la composizione del fluido in uscita del reattore sia ottenibile da un modello di reattore chiuso fittizio in cui la n -pla \mathbf{N}_0 coincida numericamente²⁸ con la n -pla \mathbf{n}_{in} relativa alla corrente entrante nel reattore aperto reale, ξ (relativo al reattore chiuso fittizio) coincida numericamente con ξ (relativo al reattore

²⁷ Cioè che i tempi di reazione chimica siano trascurabili rispetto ai tempi di permanenza dell'elemento fluido nel reattore.

²⁸ \mathbf{N}_0 ed \mathbf{n}_{in} in hanno dimensioni fisiche diverse.

aperto reale), T sia la T_{out} del reattore aperto reale e P (relativa al reattore chiuso fittizio) sia la pressione - ritenuta nota²⁹ - nella sezione d'uscita del reattore aperto reale.

Ciò premesso, il problema consisterà nel valutare composizione e temperatura della corrente in uscita, avendo assegnato i parametri (T, P, \dot{n}) relativi alla corrente in entrata. Le relazioni che permettono la soluzione del problema sono un bilancio energetico sull'intera apparecchiatura e una equazione di equilibrio chimico locale sulla sezione di uscita della stessa apparecchiatura. Supponendo che il reattore sia adiabatico ($\dot{Q} = 0$), tali relazioni sono:

$$\dot{n}_{in} h_{in}(T, P, \mathbf{x})_{in} = \dot{n}_{out} h_{out}(T, P, \mathbf{x})_{out}, \quad (11.10.1)$$

$$K_a(T, P, \mathbf{x})_{out} = K_{eq}(T_{out}). \quad (11.10.2)$$

Per risolvere questo sistema, bisogna assegnare riferimento chimico alle entalpie e far comparire esplicitamente $\dot{\xi}$ nelle due equazioni scritte³⁰, ponendo

$$\dot{n}_{i,out} = \dot{n}_{i,in} + v_i \dot{\xi} \quad (N_i = N_{i0} + v_i \dot{\xi}). \quad (11.10.3)$$

Fissate le condizioni $(T, P, \dot{n})_{in}$, si ottiene in definitiva un sistema nelle incognite T_{out} e $\dot{\xi}_{out}$ avente la forma:

- $\Psi(T, \dot{\xi})_{out} = 0$ (bilancio energetico globale)
- $W(T, \dot{\xi})_{out} = 0$ (equazione di equilibrio chimico scritta nella sezione di uscita)

Tale sistema, risolto, dà i valori, incogniti, di T_{out} e $\dot{\xi}_{out}$.

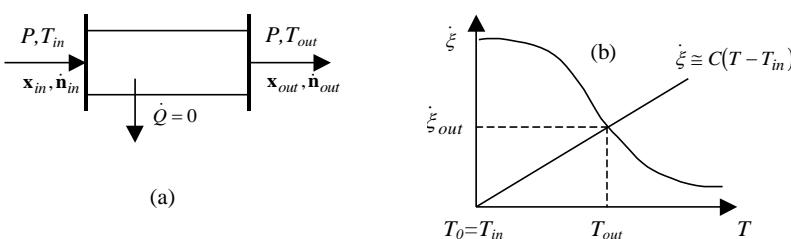


Figura 11.10.1 (a) Rappresentazione di un reattore aperto stazionario ed adiabatico con flusso a pistone (plug flow reactor). (b) Rappresentazione, nel caso più semplice di una sola reazione esotermica, della risoluzione grafica del problema della valutazione di T_{out} e $\dot{\xi}_{out}$.

Si può verificare con qualche calcolo come la prima equazione generi una funzione di $\dot{\xi}$ quasi lineare in T , approssimabile come

$$\dot{\xi} = C(T_{out} - T_{in}) \quad (C > 0), \quad (11.10.4)$$

²⁹ Se nel reattore considerato le perdite di carico possono ritenute trascurabili, la pressione nella sezione d'uscita sarà pressoché uguale a quella nella sezione d'ingresso. Diversamente, ritenendo note le perdite di carico ΔP e la pressione d'ingresso P_{in} , si avrà $P_{out} = P_{in} - \Delta P$.

³⁰ Se si ammette che possano aver luogo più reazioni indipendenti, si dovrà considerare, invece di un solo grado di avanzamento, la n -pla dei gradi di avanzamento di tali reazioni.

mentre l'equazione di equilibrio locale genera, com'è noto, una funzione $\dot{\xi}(T)$ di tipo ad S. Si ottengono le due rappresentazioni grafiche di **Figura 11.10.1**, riferite ad una reazione esotermica.

Una generalizzazione rispetto al caso adiabatico può essere quella di considerare **non nulla** la potenza termica \dot{Q} scambiata tra il reattore e l'ambiente. È necessario, in questo caso, aggiungere all'equazione di bilancio energetico un termine che rappresenti tale scambio. Se si ritiene ad esempio che il reattore ceda calore all'ambiente, l'equazione di bilancio energetico diventa:

$$(\dot{n} h)_{in} = (\dot{n} h)_{out} + \dot{Q}_{out}, \quad (11.10.5a)$$

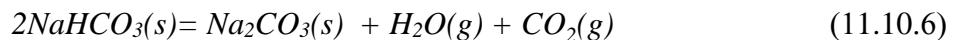
dove

$$\dot{Q}_{out} = k A (T^* - T_{amb}), \quad (11.10.5b)$$

in cui abbiamo indicato con T^* la temperatura media della superficie del reattore e con T_{amb} la temperatura del fluido di raffreddamento. Conseguentemente, varia il regime di funzionamento del reattore e quindi variano anche le condizioni (T, P, \dot{n}) di uscita.

11.10.2 Reazioni in atmosfera libera: decomposizione di solidi.

Si consideri, come esempio di questa classe di reazioni, la reazione di decomposizione del bicarbonato di sodio



in atmosfera libera. Si può approssimare la zona di reazione, che è quella circostante alle particelle solide di $NaHCO_3$ in via di decomposizione termica, con un reattore aperto dal quale escano con continuità i prodotti gassosi di reazione (H_2O e CO_2), entrino con continuità i gas costituenti l'aria (affinché la pressione rimanga localmente costante) e si scambi calore in modo tale che la temperatura locale rimanga costante. In tali ipotesi, si possono applicare localmente le equazioni di equilibrio tipiche d'un reattore chiuso isotermo isobaro.

Pur se questo tipo di reazioni avvengono a tutte le temperature, è d'uso comune affermare che la loro cinetica diventa accettabile al di sopra della temperatura T_{diss} - detta di *dissociazione* o di *decomposizione termica* di quel solido - alla quale la pressione della fase gassosa che si sviluppa egualia la pressione esterna. Può essere d'aiuto, per acquisire concettualmente la cosa, pensare che fino a tale temperatura le "pietre"³¹ evaporino" e che, al di sopra di tale temperatura, le "pietre bollano".³² In simboli (e ritenendo la pressione esterna pari a quella atmosferica),

$$P(T_{diss}) = P_{H_2O} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$$

³¹ Cioè il solido di cui si sta considerando la decomposizione.

³² A queste due situazioni corrisponde rispettivamente un allontanamento "diffusivo" (cioè dovuto a differenze di potenziale chimico) e un allontanamento "massivo" (cioè dovuto a differenze di pressione totale) dei prodotti gassosi di reazione. Il secondo meccanismo è di gran lunga più veloce del primo.

D'altra parte, per l'ipotesi di validità delle condizioni di equilibrio locale a T e P costanti, si può scrivere:

$$K_a = K_{eq} \quad \text{e quindi} \quad P_{H_2O} \times P_{CO_2} = K_{eq}$$

e, per la stechiometria di reazione,

$$P_{H_2O} = P_{CO_2}.$$

Si ottiene in definitiva l'equazione

$$K_{eq}(T_{diss}) = 1/4$$

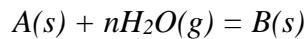
da cui T_{diss} .

11.10.3 Reazioni in atmosfera libera: idratazione di solidi.

E' sostanzialmente il caso inverso a quello precedente ed è particolarmente importante nella considerazione di reazioni chimiche di idratazione di polveri igroscopiche che possono impaccarsi, dando luogo, per reazione con l'umidità ($H_2O(g)$) dell'aria, a prodotti di reazione coerenti³³. In questo caso si ritiene che nel reattore aperto al quale si assimila la regione circostante al solido vi sia continuo apporto di $H_2O(g)$ con una P_{H_2O} costante e pari a quella dell'aria atmosferica:

$$P_{H_2O} = u_r P_{H_2O}^{sat}(T).$$

La reazione:



tende a decorrere se $K_a < K_{eq}(T)$, cioè se:

$$(P_{H_2O})^{-n} = [u_r P_{H_2O}^{sat}(T)]^{-n} < K_{eq}(T),$$

e quindi, affinché ciò accada, deve essere

$$u_r > \frac{1}{P_{H_2O}^{sat} \sqrt[n]{K_{eq}(T)}}.$$

La cinetica della reazione stessa poi dipende da quanto $B(s)$ sia permeabile ad $H_2O(g)$ cioè dalla cinetica di diffusione del reagente $H_2O(g)$ attraverso lo strato (superficiale) di prodotto solido idrato B che si forma.

³³ Un altro fenomeno interessante, la cui analisi TD si lascia come esercizio al lettore, è la *deliquescenza* di composti igroscopici, durante il quale si formano soluzioni acquose (inizialmente sature) di sali solidi per assorbimento di umidità dall'aria. In questi casi **non** c'è reazione chimica, ma solo dissoluzione del solido e comparsa di una soluzione acquosa inizialmente satura.

11.10.4 Reazioni in atmosfera libera: formazione di ossidi metallici.

E' un caso del tutto analogo a quello precedentemente considerato, con l'unica differenza che il reagente é l'ossigeno gassoso dell'aria, cui si attribuisce una pressione parziale costante e pari a 0.20 atm .

La reazione di ossidazione,



tende a decorrere se $K_a < K_{eq}(T)$, cioè se

$$(P_{\text{O}_2})^a < K_{eq}(T),$$

e quindi se

$$K_{eq}(T) > (0.20)^a.$$

Si verifica in generale che esiste una T^* al disotto della quale la reazione tende a decorrere spontaneamente nel verso scritto e al disopra della quale tende a decorrere spontaneamente in senso inverso (disossidazione dell'ossido). Anche in questo caso la cinetica di reazione dipende da quanto l'ossido solido formatosi sia permeabile ad $\text{O}_2(g)$.³⁴

11.11 Influenza delle variabili TD sul grado di avanzamento.

Per una scelta opportuna delle variabili (T, P, N_0) relative a un processo che realizzi una certa reazione chimica é importante conoscere la relazione che il grado di avanzamento all'equilibrio e la conversione di equilibrio di tale reazione³⁵ hanno con tali variabili.

Questa relazione viene dedotta in forma approssimata, differenziale e qualitativa, correlando il segno delle derivate $\partial\xi_{eq}/\partial T$, $\partial\xi_{eq}/\partial P$ e $\partial\xi_{eq}/\partial N_{k0}$, ovvero $\partial\varepsilon_{eq}/\partial T$, $\partial\varepsilon_{eq}/\partial P$ e $\partial\varepsilon_{eq}/\partial N_{k0}$ con opportune grandezze tipiche della reazione considerata³⁶.

11.11.1 - Variazione di temperatura.

Dalla (11.5.4) si vede che $d(\ln K_{eq})/dT = \Delta_r h^\circ / RT^2$, e dunque quando $\Delta_r h^\circ > 0$, cioè per reazioni endotermiche, un aumento di T induce un aumento di K_{eq} , cioè la reazione è favorita, e il suo stato di equilibrio si sposta verso destra; al contrario, quando $\Delta_r h^\circ < 0$, cioè per reazioni endotermiche, un aumento di T induce una diminuzione di K_{eq} , cioè la reazione è sfavorita, e il suo stato di equilibrio si sposta verso sinistra.

³⁴ Come é noto, $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ é pressoché impermeabile ad $\text{O}_2(g)$ e quindi l'alluminio, che, in condizioni ambiente, tenderebbe ad ossidarsi totalmente, si ossida solo superficialmente perché lo strato di ossido formatosi impedisce l'ulteriore ossidazione. Cosa totalmente diversa accade per il ferro.

³⁵ Che tale relazione debba esistere deriva dal fatto che la funzione $G(T, P, N_0, \xi)$ (e in particolare l'ascissa del suo minimo $\xi_{eq} = \xi_{eq}(T, P, N_0)$) varia al variare di uno o più dei suoi argomenti ($T, P, N_{10}, N_{20}, \dots, N_{n0}$).

³⁶ Il fatto che ci si riferisca a grandezze tipiche della *reazione considerata* e non del *sistema reagente considerato* lascia intendere che la trattazione che segue è approssimata.

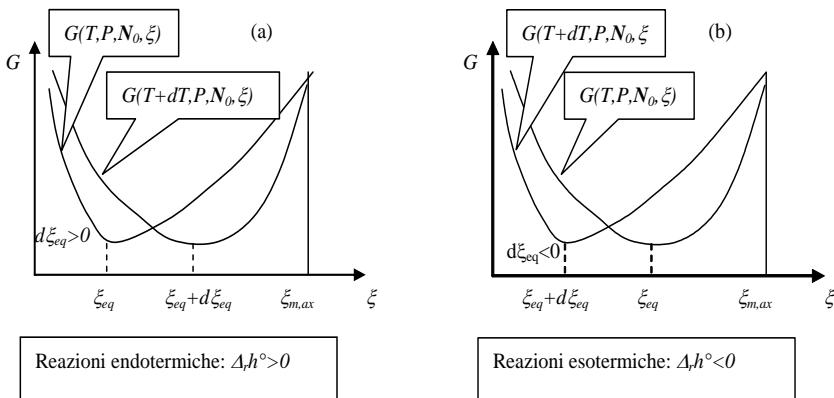


Figura 11.11.1 Rappresentazione grafica della modificazione dell'energia libera G di un generico sistema reagente chiuso, sede di una sola reazione, al variare della temperatura. (a): caso di reazione endotermica; b): caso di reazione esotermica.

Per una dimostrazione formale della affermazione precedente, si consideri lo sviluppo in serie del primo ordine, nelle variabili T e ξ , della funzione $\partial G / \partial \xi(T, P, N_0, \xi)$. Si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi}(T + dT, P, N_0, \xi + d\xi) &= \frac{\partial G}{\partial \xi}(T, P, N_0, \xi) + \\ &+ \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial \xi}(T, P, N_0, \xi) \right] \right\}_{T, P, N_0, \xi} dT + \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{\partial G}{\partial \xi}(T, P, N_0, \xi) \right] \right\}_{T, P, N_0, \xi} d\xi \end{aligned}$$

Se, in particolare, $(T + dT, P, N_0, \xi + d\xi)$ e (T, P, N_0, ξ) sono punti di equilibrio, la funzione $\partial G / \partial \xi$ è nulla in tali punti, e la relazione scritta diventa, con $d\xi = d\xi_{eq}$,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} d\xi_{eq} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dT = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT = \frac{\partial S}{\partial \xi} dT,$$

da cui,

$$\frac{d\xi_{eq}}{dT} = \frac{\partial S / \partial \xi}{\partial^2 G / \partial \xi^2}.$$

Nell'intorno di un punto d'equilibrio, le trasformazioni possono considerarsi prossime quanto ci pare a trasformazioni d'equilibrio e quindi può scriversi:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_P = \frac{dH}{T} \cong \frac{\Delta_r h^\circ}{T} d\xi,$$

in cui si è ritenuto la H abbastanza lineare³⁷ con $\dot{\xi}$ e quindi si è sostituito dH con $(\Delta_r h^\circ) d\xi$. Alla fine, dato che la $G(\xi)$ è concava e quindi

$$\partial^2 G / \partial \xi^2 = 1 / (\alpha T) > 0$$

³⁷ Se questa ipotesi non fosse ammissibile, le conclusioni qualitative dipenderebbero dal segno della $\partial H / \partial \xi (= \Delta_r H)$ nell'intorno del punto di equilibrio e non da quello del $\Delta_r h^\circ$.

dove α è una costante positiva, si ottiene:

$$\frac{d\xi_{eq}}{dT} \cong \alpha \Delta_r h^\circ \quad (\alpha > 0),$$

ovvero, tenendo presente che $\varepsilon_{eq} = \xi_{eq} / \xi_{\max}$,

$$\frac{d\varepsilon_{eq}}{dT} \cong \alpha' \Delta_r h^\circ \quad (\alpha' > 0).$$

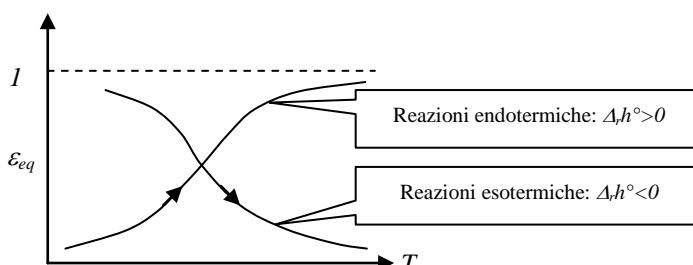


Figura 11.11.2 Rappresentazione grafica del legame tra temperatura T e conversione di equilibrio ε_{eq} in un sistema reagente chiuso, sede di una sola reazione e nei due casi di reazione *endotermica* ed *esotermica*.

Ritenendo, com'è naturale, che "favorire" una reazione significhi aumentarne il grado di avanzamento (o la conversione) di equilibrio, questo risultato può esprimersi nei termini:

Un aumento di temperatura del sistema reagente favorisce le reazioni endotermiche e sfavorisce le reazioni esotermiche.

Dal punto di vista dell'energia libera G del sistema, le cose dette possono esprimersi attraverso i grafici nelle **figure 11.11.1 ed 11.11.2**.

Per quanto riguarda il controllo della conversione di equilibrio attraverso la temperatura,

- **non** è opportuno innalzare eccessivamente la temperatura del sistema reagente per favorire termodinamicamente l'equilibrio di una reazione endotermica perché, al crescere della temperatura, i materiali che costituiscono il reattore vengono sottoposti a corrosione e sforzi meccanici sempre più intensi e aumenta il numero e l'entità delle reazioni simultanee indesiderate che avvengono nel reattore stesso, con conseguente produzione di specie che vanno ad "inquinare" la corrente in uscita dal reattore. Inoltre, al crescere della temperatura di funzionamento del reattore, bisogna "pagare" spese termiche maggiori per riscaldare i reagenti alla temperatura di reazione e mantenere il reattore a tale temperatura.³⁸
- **non** è opportuno abbassare eccessivamente la temperatura del sistema reagente per favorire termodinamicamente l'equilibrio di una reazione esotermica perché, al diminuire della temperatura, si deprime fortemente la velocità di reazione.

³⁸ Ciò accade **sempre**, nel caso di reazioni endotermiche, e **a seconda dei casi**, nel caso di reazioni esotermiche.

11.11.2 Variazione di pressione.

Come si è visto, la pressione sposta il punto di equilibrio soltanto per miscele gassose, dove da (11.6.4), $\prod_i (y_i)^{\nu_i} = K_{eq} \tilde{P}^{-\nu}$. Allora, a T (e dunque K_{eq}) costante, quando $\nu > 0$, un aumento di P comporta un aumento delle concentrazioni dei reagenti e dunque è sfavorevole alla reazione; al contrario quando $\nu < 0$, un aumento di P favorisce la reazione.

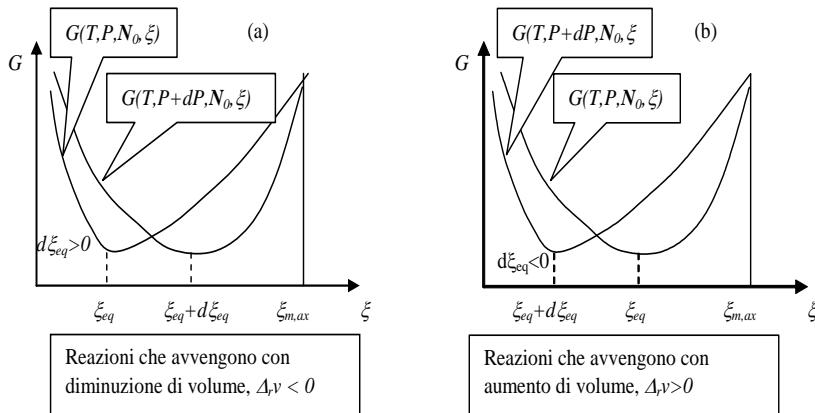


Figura 12.11.3- Rappresentazione grafica della modificazione dell'energia libera G di un generico sistema reagente chiuso, sede di una sola reazione, al variare della pressione. (a): caso di reazione che avviene con diminuzione di volume; b): caso di reazione che avviene con aumento di volume.

Per una dimostrazione formale della affermazione precedente, si proceda in modo analogo a quello visto per una variazione di temperatura, e si ottiene:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} d\xi_{eq} = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dP = -\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP = -\frac{\partial V}{\partial \xi} dP,$$

da cui,

$$\frac{d\xi_{eq}}{dP} = -\frac{\partial V / \partial \xi}{\partial^2 G / \partial \xi^2} \cong -\frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial V}{\partial \xi} = -\frac{1}{\alpha^*} \Delta_r v \quad \left(\alpha^* = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} > 0 \right).$$

Questo risultato può leggersi:

Un aumento di pressione favorisce le reazioni che avvengono con diminuzione di volume e sfavorisce quelle che avvengono con aumento di volume.

Tale effetto può ritenersi significativo solo quando sono coinvolte nella reazione specie gassose.

L'espressione appena ottenuta si può anche scrivere come:

$$\frac{d\xi_{eq}}{dP} \cong -\frac{1}{\alpha^*} \sum_k \nu_k \bar{v}_k (T, P) \cong -\frac{1}{\alpha^*} \sum_{k \text{ gassose}} \nu_k \bar{v}_k (T, P) \cong -\frac{1}{\alpha^*} \frac{RT}{P} \sum_{k \text{ gassose}} \nu_k ,$$

dove si è tenuto conto che $\nu_k = dN_k / d\xi$, si sono trascurate le variazioni di volume molare dei componenti della miscela durante la reazione e le variazioni di volume molare dei componenti liquidi e solidi e si è ritenuto che i gas siano ideali. Si può concludere allora che:

$$\frac{d\xi_{eq}}{dP} \cong -\beta \sum_{gas} \nu_k; \quad \frac{d\varepsilon_{eq}}{dP} \cong -\beta' \sum_{gas} \nu_k \quad (\beta, \beta' > 0).$$

Dal punto di vista dell'energia libera G del sistema reagente, le cose dette sono rappresentate nelle **figure 11.11.3 e 11.11.4**.

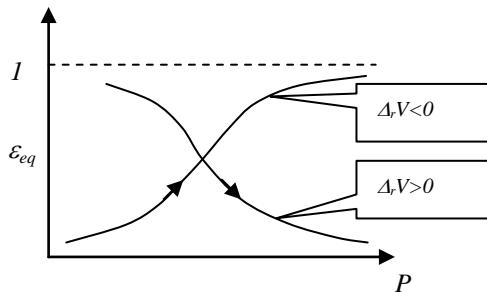


Figura 11.11.4 Rappresentazione grafica del legame tra pressione P e conversione di equilibrio ε_{eq} in un sistema reagente chiuso, sede di una sola reazione, nei casi in cui la reazione avvenga(a) con diminuzione e (b) con aumento di volume.

Per ciò che concerne il favorire l'equilibrio di una reazione che avvenga con diminuzione di volume (della sua fase gassosa) mediante un innalzamento della pressione del sistema reagente, va notato che tale innalzamento comporta un aumento delle spese di compressione dei reagenti, per poterli portare alla pressione di reazione, comporta l'uso di materiali meccanicamente più resistenti e rende il reattore potenzialmente pericoloso.

11.11.3 Variazione di composizione iniziale.

Si ottiene:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} d\xi_{eq} = -\frac{\partial}{\partial N_{q0}} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dN_{q0},$$

da cui,

$$\frac{d\xi_{eq}}{dN_{q0}} = -\frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial}{\partial N_{q0}} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) \quad \left(\alpha^* = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} > 0 \right).$$

Relativamente a quest'ultima relazione, si usa ritenere che la derivata al secondo membro abbia il segno di ν_q , cioè che

$$\frac{\partial}{\partial N_{q0}} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \gamma^* \nu_q, \quad (\gamma^* > 0),$$

e conseguentemente, che

$$\frac{d\xi_{eq}}{dN_{q0}} = -\gamma \nu_q; \quad \frac{d\varepsilon_{eq}}{dN_{q0}} = -\gamma' \nu \quad (\gamma, \gamma' > 0).$$

Questo risultato può leggersi

L'aumento della massa di uno dei reagenti favorisce la reazione e l'aumento della massa di uno dei prodotti di reazione sfavorisce la reazione stessa.

In realtà, questa affermazione, pur essendo vera in molti casi, *non è vera in generale*, come si può dimostrare svolgendo la derivata $\partial/\partial N_{q0}(\partial G/\partial \xi)$. Si ottiene:

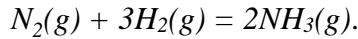
$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi \partial N_{q0}} = RT \sum \nu_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_{q0}}.$$

In particolare, per un sistema reagente gassoso a bassa pressione, si arriva a concludere che

$$\frac{d\xi_{eq}}{dN_{q0}} = -\gamma \left[\nu_q - x_{q0} \sum \nu_i \right]; \quad (\gamma > 0),$$

conclusione *che è opposta* a quella generalmente accettata, se il segno della quantità $\nu_q - x_{q0} \sum \nu_i$ non coincide con quello di ν_q .

Ad esempio, si consideri l'influenza di una variazione di $x_{N2,0}$ sull'equilibrio della sintesi di NH_3 :



Dato che $\nu_{N2} < 0$, il sistema risponde nel modo generalmente accettato se

$$\nu_{N2} - x_{N2,0} (\nu_{NH3} + \nu_{N2} + \nu_{H2}) < 0,$$

e risponde in modo opposto se la quantità detta è positiva. Essendo $\nu_{NH3} + \nu_{N2} + \nu_{H2} = -2$ e $\nu_{N2} = -1$, questi due casi si verificano, rispettivamente, quando:

$$x_{N2,0} < 0.5 \quad \text{e quando} \quad x_{N2,0} > 0.5.$$

Per ciò che riguarda, infine, la $\partial \xi_{eq}/\partial N_{q0}$, essa si può ottenere dalla $\partial \xi_{eq}/\partial N_{q0}$ nei termini

$$\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial N_{q0}} = \frac{1}{\xi_{\max}} \frac{\partial \xi_{eq}}{\partial N_{q0}},$$

se q non è reagente limite, e nei termini

$$\frac{\partial \varepsilon_{eq}}{\partial N_{q0}} = -\nu_q \left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial N_{q0}} - \frac{\xi_{eq}}{N_{q0}^2} \right),$$

se q è reagente limite.

Se q è reagente limite, vi possono quindi essere³⁹ delle situazioni in cui $\partial \xi_{eq}/\partial N_{q0}$ e $\partial \varepsilon_{eq}/\partial N_{q0}$ non hanno lo stesso segno, situazioni cioè in cui la stessa reazione è sfavorita dal punto di vista del grado di avanzamento e favorita dal punto di vista della conversione.

Le relazioni trovate tra ξ_{eq} e le N_{q0} giustificano- dal punto di vista TD- il fatto che in generale le proporzioni con cui le specie reagenti sono inizialmente presenti nel sistema reagente **non** sono stechiometriche, ma mostrano un eccesso di uno dei reagenti. D'altra parte, anche se con questo accorgimento migliora la conversione di equilibrio del sistema, bisogna tener presente che operare con un eccesso di uno dei reagenti comporta - a parità di massa di prodotto ottenuto - l'aumento del volume del reattore e l'aumento dei costi di separazione dei prodotti di reazione dalle specie che non hanno reagito⁴⁰.

11.12 Il cosiddetto Principio di Le Chatelier.

I risultati enunciati nel paragrafo precedente possono essere interpretati anche come risposta del sistema all'equilibrio - caratterizzato dalle variabili (T, P, N_0, ξ_{eq}) - ad adeguate perturbazioni ad esso imposte. L'enunciato in questi termini, equivalente a quello prima dato, prende il nome di *Principio di Le Chatelier*.

- **Legame tra ξ_{eq} e T :** perturbazione termica.

Se cediamo al sistema reagente all'equilibrio una quantità di calore dQ a P costante, il sistema assorbirà questo calore sia aumentando la sua temperatura, sia reagendo chimicamente nel verso opportuno e cioè con un $d\xi_{eq}$ positivo, se la reazione è endotermica ($\Delta_r h^\circ > 0$), o un $d\xi_{eq}$ negativo, se la reazione è esotermica ($\Delta_r h^\circ < 0$): in entrambi i casi il procedere della reazione chimica nel verso opportuno "aiuta" il sistema ad assorbire il calore cedutogli.

- **Legame tra ξ_{eq} e P :** perturbazione volumetrica.

Se imponiamo al sistema una contrazione di volume ($-dV$) a T costante, il sistema assorbirà questa contrazione di volume sia aumentando la sua pressione, sia reagendo chimicamente nel verso opportuno e cioè con un $d\xi_{eq}$ negativo, se la reazione avviene con un aumento di volume ($\Delta_r v > 0$), o con un $d\xi_{eq}$ positivo, se la reazione avviene con una diminuzione di volume ($\Delta_r v < 0$): in entrambi i casi il procedere della reazione chimica nel verso opportuno "aiuta" il sistema ad assorbire la contrazione di volume impostagli.

- **Legame tra ξ_{eq} e N_i :** perturbazione di massa.

³⁹ Quando l'espressione tra parentesi quadre è negativa.

⁴⁰ Dato che con l'aumentare dell'eccesso di uno dei reagenti aumenta la massa delle specie chimiche presenti nel reattore e inviate al separatore.

Se sottraiamo⁴¹ al sistema all'equilibrio una massa dN_i del generico reagente i , la reazione chimica decorre di $d\xi_{eq} < 0$ ⁴² per riformare parzialmente tale reagente; se sottraiamo una massa dN_i del generico prodotto i , la reazione chimica decorre di $d\xi_{eq} > 0$ ⁴³ per riformare parzialmente tale prodotto.

Come esempi di applicazione del principio di Le Chatelier, si vedano gli esercizi **E11.5**, **E11.6** e **E11.7**.

11.13 Effetti termici di reazione per reazioni libere isotermi isobare in reattori chiusi.

Un buon controllo della temperatura, che è una variabile di processo fondamentale, è essenziale in qualsiasi reattore chimico sia per ragioni TD (controllo della conversione) che cinematiche (controllo della velocità di reazione).

Ad esempio, nel caso particolare di reazioni esotermiche, se non viene asportata la corretta potenza termica, la temperatura del reattore può raggiungere valori tali da portare a inconvenienti molto gravi (formazione di prodotti indesiderati, degradazione dei materiali costituenti il reattore, aumento di pressione nel reattore ed eventuale esplosione dello stesso). Per dimensionare adeguatamente l'apparecchiatura di scambio termico che deve attuare tale controllo è necessario poter prevedere la potenza termica che essa deve scambiare col reattore -istante per istante- per mantenerne costante⁴⁴ la temperatura.

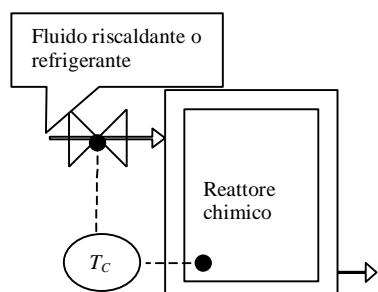


Figura 11.13.1 - Schema di principio di un sistema di controllo della temperatura T_c su un reattore chimico chiuso.

Si pongono a riguardo le seguenti definizioni:

Un processo reattivo (ed in particolare una reazione) si dice esotermico quando, per mantenere costante la temperatura del reattore in cui esso avviene, bisogna asportare calore dal reattore stesso. Un processo reattivo si dice endotermico quando, per mantenere costante la temperatura del reattore in cui esso avviene, bisogna cedere calore al reattore stesso.

riporta in **Figura 11.13.1** lo schema di principio di un sistema di controllo di temperatura (T_c : temperatura di controllo).

L'apparato di controllo "legge" -con continuità nel tempo- la variabile $T(\theta)$, la paragona col valore prefissato $T^*(\theta)$ di tale variabile in quell'istante e corregge -attraverso l'azionamento

⁴¹ Si fa riferimento al risultato generalmente accettato.

⁴² E quindi nel senso inverso di reazione.

⁴³ E quindi nel senso diretto di reazione.

⁴⁴ O comunque uguale a valori prefissati eventualmente variabili nel tempo.

della valvola V - la portata di fluido refrigerante o riscaldante che giunge all'apparecchiatura di scambio termico interagente col reattore.

Una corretta trattazione del problema del controllo di temperatura in un reattore chimico -avendo tale controllo a che fare con potenze termiche e quindi con la variabile tempo- è quindi strettamente legato alla cinetica delle trasformazioni che hanno luogo nel reattore stesso.

Con i soli mezzi TD si può solo valutare il calore globale che il sistema reagente deve scambiare per portarsi, a T e P costanti, da una situazione iniziale (T, P, \mathbf{N}_0) ad una generica situazione finale⁴⁵ (T, P, \mathbf{N}) . In generale, questa situazione finale coincide con lo stato di equilibrio previsto dalla condizione di minimo dell'energia libera, (T, P, \mathbf{N}_{eq}) .

Più precisamente, se si ritiene che nel corso della trasformazione chimica isoterma isobara considerata non vi sia scambio di lavoro elettrico, si ottiene, dalla relazione $Q_P = \Delta H$, che è valida nelle ipotesi fatte,

$$Q(\xi) = H(T, P, N) - H(T, P, N_0) = N(\xi) h(T, P, \mathbf{x}(\xi)) - N(0) h(T, P, \mathbf{x}(0))$$

Per l'esatta determinazione di questa grandezza, che chiameremo *calore di reazione*⁴⁶, occorre quindi conoscere l'entalpia molare $h(T, P, \mathbf{x})$ del sistema reattivo nel dominio di composizione di nostro interesse.

Come è noto, in generale non è facile né reperire, né "predire", né determinare sperimentalmente dati di questo genere. In ogni caso, la $Q(\xi)$ valutata nel modo detto è in generale una funzione *non lineare di* ξ .

Il problema viene allora spesso risolto facendo delle approssimazioni più o meno drastiche nella valutazione del calore di reazione e tenendo poi conto di tali approssimazioni nel dimensionamento della apparecchiatura di scambio termico⁴⁷.

(a) Una prima approssimazione può essere quella di ritenere che il sistema reagente, nel dominio di composizione detto, possa assimilarsi ad una miscela ideale. Si ottiene conseguentemente, con qualche passaggio,

$$Q(\xi) = \left[\sum_k \nu_k h_k(T, P) \right] \xi$$

ed è necessaria quindi la conoscenza delle entalpie molari delle specie partecipanti alla reazione, alla T e P di reazione. $Q(\xi)$ risulta funzione lineare di ξ .

(b) Una successiva approssimazione può essere quella di ritenere che il termine entalpico $\sum [\nu_k h_k(T, P)]$, valutato alla pressione di reazione non si discosti sensibilmente dal termine entalpico $\sum [\nu_k h_k(T, P=1 \text{ atm})]$, valutato alla pressione di 1 atmosfera⁴⁸. Si può scrivere allora

⁴⁵ I discorsi qui fatti si riferiscono a **reattori chiusi**. Per i reattori **aperti**, ai fini della valutazione della potenza termica scambiata Q , si deve fare uso dell'equazione di conservazione dell'energia per apparecchiature aperte, assegnando previamente alle entalpie molari, che in tale equazione compaiono, un riferimento chimico.

⁴⁶ Se ci si riferisce a sistemi reagenti sede di più reazioni significative ed indipendenti, Q dipenderà dalla n-pla ξ dei gradi di avanzamento di tali reazioni.

⁴⁷ Tali apparecchiature vengono quindi, in generale, sovradimensionate.

⁴⁸ Questa condizione sulla sommatoria delle entalpie molari secondo i ν_k è in generale molto più debole rispetto alla stessa condizione riferita alle singole entalpie molari.

$$Q(\xi) = \left(\sum_k \nu_k h_k(T, P=1 \text{ atm}) \right) \xi .$$

e quindi

$$Q(\xi) = \Delta_r h^\circ(T) \xi .$$

E' necessaria la conoscenza delle entalpie molari delle specie partecipanti alla reazione⁴⁹, alla T del sistema e alla pressione di una atmosfera (cioè alla pressione dello stato standard) e $Q(\xi)$ risulta funzione lineare di ξ .

- (c) Una ulteriore ed estrema semplificazione può essere quella di ritenere che il termine entalpico $\sum [\nu_k h_k(T, P)]$, valutato alla temperatura e alla pressione di reazione, non differisca sensibilmente dal termine entalpico $\sum [\nu_k h_k(T=298 \text{ K}, P=1 \text{ atm})]$, valutato alla temperatura (di riferimento) di 298 K e alla pressione di 1 atm ⁵⁰. Si può scrivere allora

$$\sum_k \nu_k h_k(T, P) = \sum_k \nu_k h_k(T=298 \text{ K}, P=1 \text{ atm}) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}),$$

e quindi

$$Q(\xi) = \Delta_r h^\circ(298 \text{ K}) \xi .$$

E' necessaria la conoscenza delle entalpie molari delle specie partecipanti alla reazione a 298 K e 1 atm e $Q(\xi)$ risulta funzione lineare di ξ .

Il fatto che nei bilanci termici di tipo industriale non si vada quasi mai oltre alla valutazione dei $Q(\xi)$ nei termini $Q(\xi) = \Delta_r h^\circ(T) \xi$ (se non addirittura nei termini $Q(\xi) = \Delta_r h^\circ(298 \text{ K}) \xi$) è dovuto al fatto che le differenze dell'effettivo $Q(\xi)$ rispetto a tali stime sono, nella maggior parte dei casi, trascurabili nell'ambito del bilancio termico del sistema di controllo della temperatura del reattore.

11.14 - Valutazione dell'entalpia di reazione standard.

Uno dei modi per ottenere l'entalpia di reazione standard di una generica reazione di nostro interesse a 298 K è - come si è detto - quello di usare le tabelle in cui sono riportate le entalpie di reazione standard $\Delta_r h^\circ_{fk}(298 \text{ K})$ e scrivere

$$\Delta_r h^\circ(298 \text{ K}) = \sum_k \nu_k \Delta_r h^\circ_{fk}(298 \text{ K}).$$

Per ottenere la stessa grandezza alla generica temperatura T , se nell'intervallo (T_0, T) le specie partecipanti alla reazione non cambiano stato di aggregazione, si ha:

⁴⁹ Tali entalpie devono avere ovviamente riferimento chimico e, per come sono stati definiti gli stati standard di specie partecipanti a reazioni chimiche, coincidono con le entalpie di formazione standard.

⁵⁰ Questa condizione di invarianza con la temperatura del termine entalpico $\sum [\nu_k h_k(T, P)]$ è in generale molto più debole rispetto alla stessa condizione riferita alle singole entalpie h_k .

$$\Delta_r h^\circ(T) = \Delta_r h^\circ(298K) + \int_{298K}^T \Delta_r c^\circ_p(T) dT,$$

dove la grandezza $\Delta_r c^\circ_p(T)$ è definita, coerentemente col significato dell'operatore $\Delta_r(\)^\circ_p$ come

$$\Delta_r c^\circ_p(T) = \sum_k v_k c^\circ_{pk}(T).$$

Se vi è stato un cambiamento $\alpha\beta$ dello stato di aggregazione della generica specie k partecipante alla reazione nell'intervallo di temperatura (T_0, T) , il $\Delta_r H^\circ$, alla generica temperatura di transizione $T^{\alpha\beta}$, ha una discontinuità $\Delta h_k(\alpha\beta)$ e il $\Delta_r c^\circ_p$ una discontinuità $\sum_k v_k c^\circ_{pk}(T)$, con le conseguenze - facilmente valutabili - sul $\Delta_r H^\circ$ a temperature superiori alla $T^{\alpha\beta}$.

Ai fini dell'ottenimento del $\Delta_r h^\circ(T)$ va comunque e in generale osservato - e l'affermazione è vera per tutte le funzioni TD estensive di nostro interesse- che, in quanto funzione della sola temperatura, il $\Delta_r h^\circ$ di una generica reazione può ottenersi come combinazione lineare dei $\Delta_r h^\circ$ di qualsivoglia insieme di reazioni che coincida, nel senso algebrico, con la reazione data (cosiddetta legge di Hess).

Se si hanno, ad esempio, a disposizione le entalpie di combustione standard⁵¹, $\Delta_r h^\circ_{ck}$ delle specie partecipanti alla reazione di interesse, si ottiene facilmente:

$$\Delta_r h^\circ(T) = - \sum_k v_k \Delta_r h^\circ_{ck}(T).$$

Per i problemi di nostro interesse accetteremo in generale l'approssimazione più larga tra quelle viste: riterremo cioè che, a qualsiasi temperatura, il calore di reazione sia proporzionale al grado di avanzamento della stessa reazione attraverso l'entalpia di reazione standard valutata a 298K:

$$Q(\xi) = \Delta_r h^\circ(298K) \cdot \xi.$$

I risultati qui enunciati e riferentisi a un sistema sede di una sola reazione significativa possono estendersi in modo adeguato e più o meno diretto a sistemi sede di più reazioni significative e indipendenti.

Sperimentalmente, il calore di reazione alla temperatura desiderata si può determinare usando l'equazione di Van't Hoff, ritenendo nota la funzione $K_{eq}(T)$,

$$\frac{d}{dT} \ln K_{eq} = \frac{\Delta_r h^\circ}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{d(\ln K_{eq})}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R},$$

⁵¹ Per reazione di combustione standard di una specie ossidabile, si intende la reazione in cui la specie considerata, nel suo stato standard, per combustione con $O_2(g)$, dà luogo al prodotto (o ai prodotti) di massima ossidazione della specie considerata, nel loro stato standard.

che indica come il calore di reazione (diviso per $-R$) sia pari al coefficiente angolare della curva $\ln K_{eq}$ in funzione di $1/T$.

11.15 - Effetti termici di reazione: trasformazioni isoterme a volume costante.

Facendo uso del teorema generale, valido nelle ipotesi $V = \text{costante}$ e $dW_{el} = 0$:

$$Q_V = \Delta U,$$

si perviene al risultato

$$Q_V(\xi) = U(T, V, N) - U(T, V, N_0)$$

approssimabile - analogamente a quanto è stato fatto per $Q_P(\xi)$ - in vari modi. In particolare, si ha ad esempio

$$Q_V(\xi) = \Delta_r u^\circ(T) \xi,$$

dove

$$\Delta_r u^\circ(T) = \sum_k v_k u_k^\circ(T, P = 1 \text{ atm}).$$

Limitatamente a questa relazione, si dimostra, tenendo presente che le grandezze TD relative a fasi condensate variano poco con la pressione e ritenendo la fase gassosa miscela ideale di gas ideali, che tra le grandezze $\Delta_r h^\circ(T)$ e $\Delta_r u^\circ(T)$ sussiste la relazione approssimata⁵²

$$\Delta_r h^\circ(T) \approx \Delta_r u^\circ(T) + RT \left(\sum_k v_k \right)_{\text{gas}}.$$

Tale relazione è ad esempio usata per ottenere entalpie di reazione standard da misure di calore a volume costante (ottenute ad esempio in bombe calorimetriche) o per prevedere effetti termici di reazione a volume costante da dati entalpici.

11.16 Sistemi reagenti con più reazioni simultanee e significative.

Nei reattori chimici industriali hanno luogo spesso, per scelta o in quanto inevitabili⁵³, più reazioni chimiche simultanee e significative. E' quindi necessario, per poter trattare queste situazioni, estendere convenientemente a questo caso alcuni risultati ottenuti per i sistemi reagenti sede di una sola reazione chimica significativa.

⁵² Per stabilire relazioni più precise tra le due grandezze, bisogna disporre di una correlazione volumetrica relativa alla fase gassosa del sistema reagente, che permetta di correlare in modo migliore di quanto non sia stato appena fatto le variabili P e V , tipiche, rispettivamente, delle due situazioni reattive considerate.

⁵³ Si parlerà, in questo caso, di *reazioni collaterali o parassite*.

Per ragioni alle quali si è già accennato nella premessa e che comunque appariranno chiare nel seguito, si tratterà tale argomento in due modi, uno detto *stechiometrico* e uno detto *non stochiometrico*.

11.16.1 Il modo stochiometrico.

Assegnate le specie inizialmente presenti nel sistema e le specie ritenute significativamente presenti all'equilibrio⁵⁴ nello stesso sistema, si determina innanzitutto il numero r di reazioni indipendenti che possono descrivere, ai fini della valutazione di N_{eq} , l'evoluzione del sistema. Si determina poi un⁵⁵ insieme di r reazioni *indipendenti*, con indice i ,

$$\sum_{k=1}^n v_{ik} A_k = 0 \quad (i = 1, \dots, r),$$

a ciascuna delle quali si associa un grado di avanzamento ξ_i ; si ipotizza, analogamente a quanto si è fatto nel caso di una sola reazione chimica, che la funzione $G(T, P, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r)$ abbia un solo punto stazionario *interno* al dominio di R^{2+r} individuato dalle n condizioni

$$N_k = N_{k,0} + \sum_{i=1}^r v_{ki} \xi_i > 0 \quad (k = 1, \dots, n)$$

e che tale punto stazionario sia di minimo. Si conclude conseguentemente che la n-pla ξ_{eq} è soluzione del sistema

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_1} = 0; \quad \frac{\partial G}{\partial \xi_2} = 0; \dots, \frac{\partial G}{\partial \xi_r} = 0$$

nell'interno del dominio detto⁵⁶. Si determina poi la n-pla N_{eq} nei termini

$$N_{k,eq} = N_{k,0} + \sum_{i=1}^r v_{ki} \xi_{i,eq} \quad (k = 1, \dots, n).$$

11.16.2 Determinazione del numero di reazioni indipendenti

Per quanto riguarda la determinazione del numero r di reazioni indipendenti e la determinazione di un insieme di r reazioni indipendenti relativamente al sistema reagente che si considera, si descrivono i seguenti due modi di procedere:

⁵⁴ Si è già detto che la specificazione di tali specie è il problema previsionale più difficile nell'ambito dei sistemi chimicamente reagenti. Fissate le specie inizialmente presenti, al diminuire del numero delle specie ritenute significativamente presenti all'equilibrio, il problema della valutazione della composizione di equilibrio si semplifica drasticamente.

⁵⁵ Come si è già detto in precedenza, si possono in generale scrivere più insiemi di r reazioni indipendenti e tali insiemi sono del tutto equivalenti tra loro ai fini della valutazione di N_{eq} . Data questa molteplicità, essi **non** descrivono in generale ciò che realmente e univocamente accade nel sistema a livello atomico.

⁵⁶ Se il punto di minimo della G non è *interno* al dominio detto, ma appartiene alla frontiera dello stesso dominio, il sistema algebrico scritto non ha soluzione (cioè risulta impossibile) e il punto di minimo va ricercato sui punti di frontiera con altri metodi matematici. In questo caso, la massa di almeno una delle specie partecipanti alla reazione risulta nulla all'equilibrio.

Se è assegnato un insieme di m reazioni che coinvolgano tutte le n specie ritenute significativamente presenti nel sistema all'equilibrio, il numero r ($r \leq m$) di reazioni indipendenti coincide con la caratteristica⁵⁷ della matrice v_{ik} (di dimensioni $m \times n$) dei coefficienti di tali equazioni e costituisce un insieme di r equazioni indipendenti ogni insieme di r equazioni estratte dalle m assegnate, per le quali la caratteristica della matrice dei coefficienti, di dimensioni $(r \times n)$, sia r .

Se non è assegnato alcun insieme di reazioni, ma sono assegnate solo le specie ritenute significativamente presenti all'equilibrio, il problema di determinare r e, simultaneamente, di determinare un insieme di r reazioni indipendenti, si può risolvere scrivendo dapprima le reazioni di formazione⁵⁸ di tutti i composti ritenuti significativamente presenti nel sistema all'equilibrio ed eliminando poi, tramite opportune combinazioni lineari di queste equazioni, tutti e soli gli elementi che sono presenti in esse, ma che non si ritengono significativamente presenti nel sistema all'equilibrio.

Le equazioni ottenute in tal modo costituiscono un insieme di r reazioni indipendenti rappresentative della evoluzione del sistema reagente dato⁵⁹. Un insieme di reazioni di questo tipo è chiamato una base di reazioni per il sistema reagente considerato.

11.16.3 Modo stechiometrico: soluzione del sistema algebrico delle equazioni di equilibrio.

Se la generica equazione di equilibrio

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_i} = 0$$

si trasforma, nel solito modo, nella

$$K_{a,i} = K_{eq,i},$$

il sistema risolvente diventa un sistema algebrico nelle r incognite $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r)$ con grado esponenzialmente crescente col crescere del numero r di equazioni. Tale sistema va risolto nel dominio di R^r individuato dalle n condizioni $N_k(N_{k0}, \xi) \geq 0$. Data la elevata **non** linearità del sistema detto, la via stechiometrica è sconsigliata in generale⁶⁰ e indicativamente per sistemi reagenti sede di più di due reazioni indipendenti.

⁵⁷ Si riveda, da un testo di Algebra Lineare, il significato di questo termine e i procedimenti che ne permettono la determinazione.

⁵⁸ Le reazioni di formazione di specie diverse sono tra loro indipendenti.

⁵⁹ Si osserva ancora una volta che, a seconda del modo di procedere nella eliminazione di tutti e soli gli **elementi** ritenuti non presenti nel sistema all'equilibrio, si possono ottenere diversi insiemi di equazioni, tutti equivalenti ai fini della valutazione di N_{eq} .

⁶⁰ In qualche caso, com'è d'uso nel corso Chimica per la trattazione elementare degli equilibri chimici ionici in soluzione acquosa, si fanno drastiche e talora poco lecite approssimazioni che permettono una soluzione "manuale" del sistema risolvente anche nel caso di più di due reazioni indipendenti. Tali approssimazioni, *che devono considerarsi ipotesi di lavoro con necessità di verifica a posteriori*, consistono essenzialmente nel ritenere vera l'implicazione $K_{eq,1} > > K_{eq,2} > > K_{eq,r} \Rightarrow \xi_{eq,1} > > \xi_{eq,2} > > \xi_{eq,r}$. In generale, per una soluzione esatta del problema, è sempre necessario l'uso di un calcolatore, *con un programma che varia da caso a caso*.

11.16.4 Modo non stechiometrico.

Nel modo *non* stechiometrico non si fa alcun riferimento esplicito ad equazioni di reazione ed il vincolo reattivo è espresso dalla conservazione delle masse dei singoli elementi presenti nel sistema. Le variabili del problema sono allora le masse molari N_i delle specie ritenute significativamente presenti nel sistema all'equilibrio e la funzione $G(T,P,\mathbf{N})$ ha un minimo, condizionato nei termini detti, nel punto di equilibrio \mathbf{N}_{eq} .

Limitando la trattazione a un sistema reagente gassoso omogeneo⁶¹ in cui si ritengano presenti all'equilibrio n specie di indice i , contenenti m elementi di indice k , si valutano gli m invarianti atomici I_k nei termini

$$I_k = \sum_{i=1}^n a_{ik} N_{i0},$$

dove N_0 è la composizione iniziale del sistema reagente, mentre il generico coefficiente a_{ik} rappresenta il numero di atomi dell'elemento k presenti nella specie i . Il generico termine I_k rappresenta la massa (in moli ed invariante al procedere della reazione) dell'elemento k presente nel sistema: conseguentemente le N_i devono verificare le relazioni

$$I_k = \sum_{i=1}^n a_{ik} N_i,$$

in qualsiasi istante reattivo.

La minimizzazione condizionata della G sotto il vincolo detto può farsi ad esempio, col metodo dei moltiplicatori di Lagrange, nei termini:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[G + \sum_{k=1}^m \lambda_k \left(\sum_{i=1}^n a_{ik} N_i - I_k \right) \right] = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

in cui le λ_k sono m variabili ausiliarie dette moltiplicatori di Lagrange. Svolgendo i calcoli, le equazioni di cui sopra diventano:

$$\mu_i + \sum_{k=1}^m \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

con i μ_i esprimibili, ad esempio, nel caso più semplice di un sistema reagente gassoso a bassa pressione, come:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i P)$$

con P in atm e

⁶¹ Il lettore potrà trovare gli ampliamenti che desidera ad esempio in W.R. Smith and R.W. Missen, Chemical Reaction Equilibrium Analysis, Theory and Algorithms. Wiley (1982).

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_q}; \quad \mu^\circ_i = \Delta_r G^\circ_{f,i}.$$

Si ottiene un sistema nelle $(n+m)$ incognite N_i ($i=1,2,\dots,n$) e λ_k ($k=1,2,\dots,m$), costituito dalle n equazioni di minimizzazione condizionata appena scritte e dai k bilanci materiali, espressi dalle equazioni che legano le N_i agli I_k . Tale sistema va risolto nel dominio di R^{n+m} , individuato dalle condizioni $N_i \geq 0$ ($i=1,2,\dots,n$). Il sistema stesso, pur essendo *non* lineare, è *debolmente* non lineare, al contrario del sistema relativo alla soluzione stechiometrica, che è *fortemente* non lineare.

Il lettore può verificare, con entrambi i metodi e come esercizio di ampio respiro, che in un sistema reagente gassoso a 1000 K e 1 atm in cui si ritengano significativamente presenti le specie CH_4 , H_2O , CO , CO_2 ed H_2 e in cui siano inizialmente presenti 2 *gmoli* di metano e 3 di vapor d'acqua, si ottiene una n -pla y_{eq} data da:

$$\begin{array}{lll} y_{CH_4} = 0.020 & y_{H_2O} = 0.098 & y_{CO} = 0.174 \\ y_{CO_2} = 0.037 & y_{H_2} = 0.671 & \end{array}$$

11.17 La regola delle fasi nei sistemi chimicamente reagenti.

Anche nel caso dei sistemi chimicamente reagenti è utile disporre di un metodo che permetta di determinare in modo immediato il numero dei gradi di libertà del sistema stesso all'equilibrio.

Considerando un sistema composto di C componenti presenti in F fasi e sede di r reazioni indipendenti, tenendo conto che ad ogni reazione chimica indipendente k corrisponde un vincolo indipendente sui parametri intensivi del sistema nei termini

$$(\sum v_i \mu_i = 0)_k$$

il risultato ottenuto nel caso degli analoghi sistemi *non* reagenti si generalizza come:

$$V = C - F + 2 - r \quad (\geq 0)$$

Il numero dei gradi di libertà del sistema stesso è minore di quello ottenuto con la regola detta se, oltre ai vincoli di equilibrio chimico, sono presenti vincoli di natura particolare⁶². Se il numero di tali vincoli, tra loro indipendenti, è N_X , il numero dei gradi di libertà del sistema all'equilibrio diventa:

$$V = C - F + 2 - r - N_X \quad (\geq 0)$$

⁶²Tali vincoli - distinti da quelli di natura generale finora considerati - sono nella maggior parte dei casi dovuti a particolarità delle equazioni di reazione e della composizione iniziale del sistema reagente.

Letture aggiuntive

- J.M. Smith and H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (IV ed.). Capitolo 15.
- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics (III ed.)*. Capitolo 9.

11.18 Esercizi

E11.01 – Relativamente al sistema reagente: $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$, con $N_{CO,0} = N_{O_2} = 2.5\text{ mol}$; $N_{CO_2,0} = 0$, si determini qual è il reagente limite e qual è il grado di avanzamento massimo.

E11.02 – Si consideri il sistema reagente: $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$. Supponendo che le miscele si comportino come gas ideali, si calcoli la frazione molare di vapore che reagisce nelle diverse condizioni.

- I reagenti sono 1 mole di H_2O vapore e 1 mole di CO , con $T = 1100K$ e $P = 1\text{ bar}$.
- Stesse condizioni di a), ma con $P = 10\text{ bar}$.
- Stesse condizioni di a), ma in presenza di 2 moli di N_2 .
- Stesse condizioni di a), ma con 2 moli di H_2O vapore e 1 mole di CO .
- Stesse condizioni di a), ma con 1 mole di H_2O vapore e 2 moli di CO .
- Stesse condizioni di a), ma con inizialmente 1 mole di H_2O vapore, 1 mole di CO e 1 mole di CO_2 .
- Stesse condizioni di a), ma con $T = 1,650K$.

E11.03 – Si consideri il sistema reagente: $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$

Si valuti la funzione $\varepsilon_{eq} = \varepsilon_{eq}(T)$ con $P = 1\text{ bar}$ e $T \in (298; 1000K)$, avendosi inizialmente: $N_{C,0} = N_{H_2O,0} = 5\text{ mol}$; $N_{CO,0} = N_{H_2,0} = 0$.

E11.04 – Si consideri la sintesi dell'ammoniaca: $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, con composizioni iniziali $N_{N_2,0} = 1\text{ mol}$; $N_{H_2} = 3\text{ mol}$ e $N_{NH_3,0} = 0$, si valuti $\varepsilon_{eq} = \varepsilon_{eq}(P)$ per $T = 450^\circ C$ e $P \in (100; 800\text{ bar})$, con $K_{eq} = 4 \times 10^{-5}$.

E11.05 - Dato il sistema reagente: $A(g) + B(g) = 2C(g)$, con $P = 1\text{ bar}$ e $T = 300 K$, valutare l'influenza dell'eccesso⁶³ e_B di B rispetto ad A sulla conversione di equilibrio.

E11.06 - Si consideri un sistema reagente assimilabile a una miscela di gas. Considerando che l'energia libera della miscela gassosa è $G = \sum N_i \mu_i = \sum N_i g_i^\circ + RT \sum N_i \ln \tilde{P}y_i$, con $y_i = N_i/N$ e $N = \sum N_i$, mentre g_i° è l'energia libera del componente puro i -mo a

⁶³ In generale, si definisce eccesso di un reagente non limite i la quantità $e_i = (N_{i0}/N_{i0,\text{stech}})$. In questo caso si ha $N_{B,0,\text{stech}} = N_{A,0}$.

temperatura T e pressione di 1 bar, verificare che, imponendo $dG/d\xi=0$, si ritrova l'equazione di equilibrio (11.6.4).

E11.07 - Si consideri la reazione di idrogenazione dell'acetilene per produrre etilene, $C_2H_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$, per $T = 1,120^\circ C$ e $P = 1\text{bar}$. Se i reagenti sono una miscela equimolare di C_2H_2 e H_2 , si determini la composizione all'equilibrio.

E11.08 - Si consideri la reazione:

$C_2H_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$ per $T = 100^\circ C$ e $P = 1\text{bar}$. Se inizialmente abbiamo una mole di acido acetico e una mole di etanolo, si determini la frazione molare di etil acetato all'equilibrio.

E11.09 – Si consideri una reazione di isomerizzazione $A \rightleftharpoons B$ dove A e B sono due liquidi miscibili, che possiamo modellare in base ad una energia libera molare di eccesso $g^E = RT\Psi x_A x_B$, con $\Psi = 0.1$. Se $\Delta_r g^\circ = -1\text{kJ/mol}$, si trovi la composizione della miscela all'equilibrio a $T = 25^\circ C$, paragonando il risultato al caso di miscela ideale e ai casi con $\Psi = 1$ e con $\Psi = -1$.

Capitolo 12 I Fenomeni Superficiali.

Nella maggior parte delle applicazioni gli effetti legati alla presenza di superfici di separazione sono trascurabili, poiché al crescere della dimensione L di un sistema l'impatto dei fenomeni superficiali diminuisce (banalmente, il volume cresce come L^3 , mentre la superficie cresce come L^2). Esistono tuttavia dei sistemi in cui questo non è vero e nei quali i fenomeni superficiali sono importanti, anzi determinanti. In particolare, citiamo tre esempi di tali sistemi:

- La superficie di separazione tra un liquido e il suo vapore con cui è in equilibrio, in sistemi ad uno o più componenti.
- Una bolla di sapone, composta da un film liquido circondato da un gas.
- Un film di un lubrificante (olio, ad esempio) alla superficie dell'acqua.

La regione di separazione tra due fasi, nota come interfaccia, in realtà non è una superficie bidimensionale (nel senso matematico del termine), bensì una regione, di spessore piccolo ma non nullo, in cui le proprietà del sistema sono diverse da quelle presenti nel corpo del fluido. Se non siamo troppo vicini al punto critico, in corrispondenza del quale la distinzione tra le fasi svanisce, lo spessore di questa regione è dell'ordine di alcuni raggi molecolari, cioè 0.01 micron. In questo capitolo tuttavia, non essendo interessati alla struttura della regione di separazione, considereremo nullo tale spessore.

12.1 La tensione superficiale.

Indicando con A_s l'area della superficie di separazione tra due fluidi, si consideri il lavoro δW necessario per contrarre reversibilmente tale superficie di una quantità infinitesima dA_s :

$$\boxed{\delta W = \sigma dA^s}. \quad (12.1.1)$$

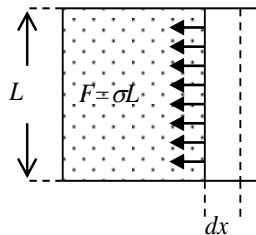


Figura 12.1.1

La grandezza σ così definita è detta *tensione superficiale*, con dimensioni di una forza per unità di lunghezza (o energia per unità di superficie) ed è la caratteristica fondamentale per descrivere l'interfaccia.

Per meglio capire il significato della tensione superficiale, si consideri un film delimitato da un contorno rettangolare costruito in modo che uno dei lati sia mobile (vedi **figura 12.1.1**).

In questo caso, da $\sigma = F/L$ e $dA^s = Ldx$, si vede che $dW = Fdx$, e dunque la tensione superficiale σ è la forza per unità di lunghezza diretta lungo la normale interna al contorno e tendente a diminuire la superficie del film.

L'espressione del lavoro reversibile vista sopra ha la stessa forma del lavoro $\delta W = -PdV$ necessario per cambiare il volume di un sistema. Dunque si può dire che σ ha per la superficie lo stesso ruolo che $-P$ ha per il volume. Si noti che il segno del lavoro compiuto dalla tensione superficiale è opposto a quello della pressione: poiché l'energia di un sistema tende ad un minimo, la pressione tende ad aumentare il volume occupato (si pensi ad un gas, che tende a riempire tutto il volume a sua disposizione), mentre la tensione

superficiale tende a diminuire l'area dell'interfaccia tra due fasi (si pensi ad una goccia d'acqua in aria che, trascurando l'effetto della gravità, assume una forma sferica).

Per quanto detto, vediamo che la variazione dell'energia libera di Gibbs e di quella di Helmholtz contengono un termine in più, cioè

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA_s + \sum \mu_i dN_i, \quad (12.1.2)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sigma dA_s + \sum \mu_i dN_i. \quad (12.1.3)$$

12.2 La concentrazione superficiale

Qualsiasi grandezza termodinamica estensiva F del sistema in esame, come U , S e G , si può considerare come la somma di una parte volumetrica, $F^v = F^\alpha + F^\beta$ (relativa alle due fasi α e β) e di una superficiale, F^s ,

$$F = F^v + F^s = F^\alpha + F^\beta + F^s, \quad (12.2.1)$$

Tuttavia, tale divisione non è univoca, perché dipende da dove esattamente si tracci la superficie di separazione tra le fasi. Ad esempio, con riferimento alla **figura 12.2.1**, supponiamo che la concentrazione di un componente i del sistema passi con continuità dal valore c_i^α di una fase a quello c_i^β dell'altra, attraverso una regione di transizione. Dunque, se le due fasi hanno volumi V^α e V^β , con $V^\alpha + V^\beta = V$ (dove V è il volume totale del sistema), otteniamo:

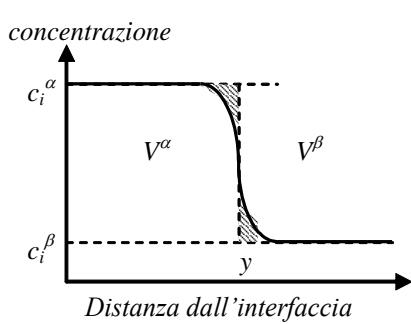


Figura 12.2.1

$$N_i = c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta + N_i^s, \quad (12.2.2)$$

dove N_i è il numero di moli totali del componente i , mentre N_i^s , il numero di moli adsorbite all'interfaccia (si noti che N_i^s può essere sia positivo che negativo), dipende dalla posizione y dell'interfaccia stessa. Questa arbitrarietà viene rimossa imponendo che, per il soluto principale (che indichiamo col pedice 1) si abbia $N_1^s = 0$, cioè che si verifichino le uguaglianze,

$$V = V^\alpha + V^\beta; \quad N_1 = c_1^\alpha V^\alpha + c_1^\beta V^\beta. \quad (12.2.3)$$

che ci permettono di fissare il valore dei volumi V^α e V^β (e quindi anche i valori volumetrici di tutte le altre grandezze termodinamiche estensive). Da un punto di vista grafico e con riferimento alla figura a fianco, questa condizione coincide con l'imporre che le due aree tratteggiate siano uguali tra loro.

Si noti che l'uguaglianza $N_1^s = 0$ si può imporre ad un solo componente. Dunque, in una soluzione composta da un solvente e un soluto, imponendo questa condizione al solvente, troviamo che il soluto appare adsorbito nello strato superficiale con una concentrazione che può essere maggiore ($N_i^s > 0$, adsorbimento positivo) o minore ($N_i^s < 0$, adsorbimento

negativo) di quella volumetrica. Si definisce a questo proposito la concentrazione superficiale c_i^s di un componente i come

$$c_i^s A^s = N_i^s = N_i - N_i^v = N_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta), \quad (12.2.4)$$

dove per definizione $c_1^s = 0$.

12.3 Grandezze termodinamiche superficiali.

In analogia con la definizione di concentrazione superficiale, si definisce il valore superficiale f^s di una grandezza termodinamica (estensiva) F nel modo seguente:

$$f^s A^s = F - F^v = F - \sum_k (N_k^\alpha \bar{f}_k^\alpha + N_k^\beta \bar{f}_k^\beta), \quad \bar{f}_k^\alpha = (\partial F / \partial N_k)^\alpha; \quad \bar{f}_k^\beta = (\partial F / \partial N_k)^\beta. \quad (12.3.1)$$

Si noti che, in accordo con la convenzione $V = V^\alpha + V^\beta$, otteniamo che il volume superficiale è identicamente zero.

Si consideri un aumento dA^s dell'area interfacciale, con T , P e N_k totale costanti. Poiché l'incremento dell'energia libera di Gibbs è pari a $dG = \sigma dA^s$, applicando la definizione di energia libera superficiale scritta sopra e considerando che all'equilibrio i potenziali chimici nelle due fasi sono uguali tra loro, otteniamo:

$$g^s dA^s = \sigma dA^s - \sum_k \mu_k (dN_k^\alpha + dN_k^\beta); \quad \mu_k = \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta. \quad (12.3.2)$$

Come abbiamo visto, la somma delle variazioni del numero di moli contenuti nelle due fasi è pari a quelle aggiunte all'interfaccia, cioè

$$dN_k^\alpha + dN_k^\beta = -c_k^s dA^s \quad (12.3.3)$$

e quindi otteniamo:

$$\sigma = g^s - \sum_{k \neq 1} \mu_k c_k^s, \quad (14.3.4)$$

dove si è considerato che $c_1^s = 0$.

A questo punto, si consideri la parte superficiale della variazione dell'energia libera di Gibbs,

$$dG^s = -S^s dT + \sigma dA^s + \sum_{k \neq 1} \mu_k dN_k^s, \quad (12.3.5)$$

che, tenendo fissa l'area superficiale, si riduce a:

$$dg^s = -s^s dT + \sum_{k \neq 1} \mu_k dc_k^s. \quad (12.3.6)$$

Differenziando l'espressione (12.3.4) e sostituendovi la (12.3.6), otteniamo:

$$d\sigma = -s^s dT - \sum_{k \neq 1} c_k^s d\mu_k \quad (12.3.7)$$

Questa è una equazione fondamentale, ricavata per la prima volta da Gibbs, che ci permette di ricavare la variazione della tensione superficiale in funzione delle variazioni di temperatura e di composizione, tenendo costante l'area interfacciale.

12.4 Interfacce piane.

12.4.1 Equilibrio liquido-vapore in sistemi ad un componente.

Per *tensione superficiale di un liquido* si intende la tensione superficiale di quel liquido in equilibrio con il suo vapore anche se spesso la misura di tale grandezza viene effettuata in presenza di aria, il che può avere un qualche effetto, sebbene piccolo¹, sulla misura. Poiché un sistema a singolo componente presenta un solo grado di libertà e la concentrazione superficiale è nulla, la (12.3.7) si semplifica molto, ottenendo:

$$d\sigma = -s^s dT \Rightarrow s^s = -\frac{d\sigma}{dT}, \quad (12.4.1)$$

dove $\sigma = \sigma(T)$. Questa equazione si può anche ottenere utilizzando la (12.1.3) per giungere alla seguente relazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A^s} \right)_{T,V,N} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V,A^s,N}, \quad (12.4.2)$$

riconoscendo che per un sistema ad un componente $s^s = (\partial S / \partial A^s)_T$ e σ è funzione della sola T . Poiché la quantità di calore assorbita per una variazione isoterma reversibile unitaria dell'area della superficie è

$$q^s = T s^s = -T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (12.4.3)$$

e considerando che $g^s = \sigma$, troviamo che l'entalpia superficiale corrispondente è data da

¹ Per esempio, per l'etanolo a 20 °C e pressione atmosferica, la presenza di aria riduce il valore misurato di σ di circa il 2%.

$$h^s = g^s + Ts^s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (12.4.4)$$

Poiché in questo processo non c'è variazione di volume (né di pressione), l'entalpia coincide con l'energia interna, cioè $h^s = u^s$. Si noti che h^s rappresenta il calore sviluppato dalla distruzione irreversibile di un'area interfacciale unitaria. La differenza tra i due processi è che se l'area interfacciale viene contratta reversibilmente, se ne estraе un lavoro pari a

$$w^s = \sigma = g^s, \quad (12.4.4)$$

e dunque si verifica che, come deve essere, $h^s = u^s = q^s + w^s$. Le relazioni viste permettono di determinare l'energia superficiale a partire dalla conoscenza della tensione superficiale e della sua variazione con la temperatura.

Si può applicare qualitativamente alla tensione superficiale fra il liquido e il suo vapore la legge degli stati corrispondenti, in base alla quale per i fluidi cosiddetti *normali* la tensione superficiale, resa adimensionale, è una funzione universale della temperatura ridotta $T_r = T / T_c$. La seguente equazione empirica sembra dare buoni risultati:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T_r)^{11/9}, \quad (12.4.5)$$

dove σ_0 è una costante, pari alla tensione superficiale (ipotetica) a 0 K, cioè per $T_r \ll 1$. Quando non fosse possibile misurarla, σ_0 si può determinare dall'equazione,

$$\frac{\sigma_0 v_0^{2/3}}{T_c} = 1.86 + 1.18 \omega, \quad (12.4.6)$$

tensione superficiale ed entalpia superficiale dell'acqua

T (K)	σ (dyn/cm)	h^s (erg/cm ²)
273	75.5	143
293	72.9	142
303	71.4	142
373	51.5	138
473	29.0	129
523	18.9	122
573	9.6	111
647	0	0

dove ω è il fattore acentrico di Pitzer, mentre v_0 è il volume molare (ipotetico) a 0 K, dato dalla correlazione di Riedel,

$$v_0^{-1} = v_c^{-1} (3.74 + 0.91 \omega). \quad (12.4.7)$$

Tipici liquidi normali, come gli idrocarburi, sono in accordo con queste correlazioni. Non appena però si passa a liquidi con legami a idrogeno, come l'acqua, l'accordo cessa e i dati sperimentali possono scostarsi anche del 50% rispetto a quelli previsti dalla correlazione scritta sopra. Questo mancato accordo può essere usato come

un criterio per la determinazione della presenza di legami a idrogeno.

Nel caso dell'acqua, i valori di tensione superficiale e di entalpia superficiale sono riportati nella tabella. Si noti che, mentre la tensione superficiale, cioè l'energia libera

superficiale, decresce rapidamente con la temperatura, l'entalpia superficiale resta quasi costante finché, nei pressi del punto critico, tutte le proprietà superficiali si annullano.

12.4.2 Equilibrio liquido-vapore in sistemi a due componenti.

Consideriamo ora il caso di una superficie di separazione tra una soluzione binaria liquida e il suo vapore. La tensione superficiale in questo caso dipende non più da una, ma da due variabili indipendenti, come appare evidente dalla relazione [vedi (12.3.7)]:

$$d\sigma = -s^s dT - c_2^s d\mu_2, \quad (12.4.8)$$

dove il pedice 2 si riferisce al soluto e si è tenuto conto del fatto che $c_1^s = 0$. Invece di T e μ_2 , è più conveniente usare T e x_2 come variabili indipendenti. Dunque, considerando che

$$d\mu_2 \equiv d\bar{g}_2 = -\bar{s}_2 dT + \bar{v}_2 dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right) dx_2,$$

dove $dP = (\partial P / \partial T)_{x_2, \text{sat}} dT$, si ottiene:

$$d\sigma = - \left[s^s - c_2^s \bar{s}_2 + c_2^s \bar{v}_2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_2, \text{sat}} \right] dT - c_2^s \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, \text{sat}} dx_2. \quad (12.4.9)$$

Ciò significa che

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{x_2} = - \left[s^s - c_2^s \bar{s}_2 + c_2^s \bar{v}_2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_2, \text{sat}} \right] \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T = -c_2^s \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, \text{sat}}. \quad (12.4.10)$$

Come abbiamo visto nella (12.4.2) la variazione della tensione superficiale con la temperatura è uguale alla variazione di entropia dovuta ad un aumento unitario dell'area superficiale, a volume costante. Infatti, il primo termine nella parentesi quadra di (12.4.10), s^s , è l'entropia della superficie creata; il secondo, $c_2^s \bar{s}_2$, è l'entropia delle c_2^s moli di soluto supponendo che stiano disciolte nel corpo del fluido (bulk); infine, considerando che la rimozione di c_2^s moli di soluto lascia un volume $c_2^s \bar{v}_2$ che deve essere riempito col vapore e che $(\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$, vediamo che il terzo termine non è altro che l'entropia di vaporizzazione richiesta per riempire il volume $c_2^s \bar{v}_2$. Dunque, per sistemi a due componenti, come per quelli a componente singolo [vedi (12.4.3)],

$$q^s = -T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{x_2} \quad (12.4.11)$$

rappresenta il calore assorbito durante un aumento unitario e reversibile dell'area interfacciale, e quindi

$$h^s = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{x_2} \quad (12.4.12)$$

è la variazione di entalpia corrispondente, pari al calore sviluppato in corrispondenza della distruzione irreversibile di un'area unitaria a volume costante.

Riguardo alla variazione della tensione superficiale con la frazione molare del soluto, si può ottenere lo stesso risultato (12.4.10) applicando la seguente equazione di Maxwell, ottenuta a partire da dA :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_2} \right)_{T,V,A^s,N_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial A^s} \right)_{T,V,N_1,N_2} = \frac{\left(\frac{\partial N_2}{\partial A^s} \right)_{\mu_2,T,V,N_1}}{\left(\frac{\partial N_2}{\partial \mu_2} \right)_{A^s,T,V,N_1}}, \quad (12.4.13)$$

dove si è considerato N_2 come funzione di μ_2 e A^s . Da qui, considerando che l'aumento di N_2 con l'area superficiale, tenendo costante tutto il resto, è pari a $(-c_2^s)$ ([vedi (12.3.3)]), ritroviamo l'espressione vista, cioè:

$$c_2^s = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T / \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_T = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \hat{f}_2} \right)_T. \quad (12.4.14)$$

Da queste espressioni, considerando che $(\partial \mu_2 / \partial x_2) > 0$, vediamo che c_2^s e $(\partial \sigma / \partial x_2)$ hanno segno opposto. Dunque, un soluto che viene adsorbito negativamente ($c_2^s < 0$) aumenta la tensione superficiale e viceversa un soluto che viene adsorbito positivamente ($c_2^s > 0$) diminuisce la tensione superficiale.

Le espressioni viste si semplificano per soluzioni ideali, in cui $\hat{f}_2 = x_2 f_2$, ottenendo:

$$c_2^s = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_2} \right)_T = - \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T. \quad (12.4.15)$$

Una formula analoga,

$$c_2^s = - \frac{P}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T, \quad (12.4.16)$$

si ottiene per l'adsorbimento di un gas a pressione P dalla superficie liquida.

Infine si noti che se l'adsorbimento è debole, sviluppando σ in serie di potenze di x_2 , $\sigma = \sigma_0 + k_1 x_2$, dove σ_0 è la tensione superficiale tra le due fasi per il solvente puro, otteniamo $k_1 = -c_2^s RT/x_2$, cioè

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{N_2^s RT}{A^s}. \quad (12.4.17)$$

Questa formula è simile a quella di *Van't Hoff* per la pressione osmotica, con l'area interfaciale e la tensione superficiale che prendono il posto del volume e della pressione.

12.4.3 Adsorbimento di un gas.

Con *adsorbimento* di un gas si intendono i casi in cui il gas da dissolvere si concentra praticamente soltanto sulla superficie della fase condensata (adsorbente) senza penetrare nel suo volume.

Definendo con $\pi = \sigma^o - \sigma$ la differenza tra la tensione di vapore del liquido "pulito" e di quella del liquido con gas adsorbito e considerando $(\partial\sigma/\partial\text{ogf}) = (\partial\sigma/\partial c_2^s)(\partial c_2^s / \partial\text{ogf})$, la (12.4.14) si può riscrivere:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2^s} \right)_T = c_2^s RT \left(\frac{\partial \log \hat{f}_2}{\partial c_2^s} \right)_T. \quad (12.4.18)$$

Da qui, conoscendo le isoterme, $\hat{f}_2 - c_2^s$, possiamo determinare le curve isoterme $\pi - c_2^s$.

In pratica, alle piccole pressioni del gas da cui si adsorbe, la concentrazione superficiale c_2^s è proporzionale alla pressione; per pressioni maggiori, invece, l'aumento di c_2^s rallenta tendendo ad un valore limite corrispondente alla formazione di una *membrana molecolare* in cui le molecole delle sostanze adsorbite sono disposte densamente. Il modello più semplice di questo fenomeno è quello di Langmuir nel 1918, il quale ipotizzò che quando una molecola di gas va a sbattere contro l'interfaccia, viene adsorbita soltanto quando in quella regione non sia già stata adsorbita un'altra molecola di gas, mentre nel caso contrario viene riflessa. Detto F il flusso totale di gas incidente sulla superficie e $c_{2,\text{max}}^s$ la concentrazione superficiale massima raggiungibile, la frazione del flusso che viene adsorbita è $[1 - (c_2^s/c_{2,\text{max}}^s)]F$. Poiché questo flusso deve essere proporzionale alla concentrazione superficiale e, per basse pressioni, è proporzionale alla pressione, otteniamo la seguente relazione di Langmuir:

$$\frac{c_2^s}{c_{2,\text{max}}^s} = \frac{k_1 P}{1 + k_1 P} \Leftrightarrow \frac{1}{c_2^s} = \frac{1}{c_{2,\text{max}}^s} + \frac{1}{k_1 P}, \quad (12.4.19)$$

dove k_1 è una costante dimensionale. Come ci aspettavamo, per basse pressioni troviamo che la concentrazione superficiale c_2^s è proporzionale alla pressione P . Sperimentalmente si trova che la relazione di Langmuir è verificata.

12.4.4 - Equilibrio liquido-liquido in sistemi a due componenti

Il caso dell'interfaccia liquido-liquido tra due componenti immiscibili, sebbene formalmente sia simile al caso liquido-vapore, in pratica ne è profondamente diverso. Le variabili indipendenti che conviene utilizzare sono T e P , e applicando le seguenti equazioni di Maxwell, derivabili dall'espressione per dG ,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P, A^s, N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A^s} \right)_{T, P, N}; \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T, A^s, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial A^s} \right)_{T, P, N}, \quad (12.4.19)$$

si possono ottenere le proprietà del sistema.

12.5 Interfacce curve.

Rimuovendo l'ipotesi di planarità dell'interfaccia, si suppone che la tensione superficiale non dipenda dalla curvatura. Questo è giustificato se il raggio di curvatura è molto maggiore dello spessore della regione interfacciale, cosa del resto verificata nella maggioranza dei casi.

La presenza di una superficie di separazione curva tra le fasi conduce alla comparsa di forze supplementari, e le pressioni delle due fasi non saranno più le stesse. La loro differenza si dice *pressione superficiale*. Questa grandezza è determinata dalle condizioni di equilibrio meccanico: la somma delle forze agenti su ogni fase alla superficie di separazione deve essere nulla. Al riguardo, si ricorda che, come dimostrato nel Par. 9.2, la condizione di equilibrio chimico tra due fasi (cioè l'uguaglianza tra i relativi potenziali chimici) vale anche quando le due fasi hanno pressioni diverse.

14.5.1 - L'equazione di Young-Laplace

La forza che agisce all'interfaccia tra due fasi all'equilibrio è pari alla derivata del potenziale termodinamico appropriato rispetto ad uno spostamento virtuale dell'interfaccia dr , tenendo costanti la temperatura T e i potenziali termodinamici μ_i (uguali nelle due fasi). Si consideri un sistema ad n componenti, presente in due fasi (indicate con l'apice α e β), sottoposto ad una trasformazione in cui il volume totale del sistema sia costante. In questo caso, si minimizzi l'energia libera di Helmholtz (12.1.3), avente differenziale

$$dA = -SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA^s + \sum_{i=1}^n \mu_i (dN_i^\alpha + dN_i^\beta),$$

ottenendo:

$$\frac{dA}{dr} = - (P^\alpha - P^\beta) \frac{dV}{dr} + \sigma \frac{dA^s}{dr} = 0, \quad (12.5.1)$$

dove $V = V^\alpha$ e abbiamo considerato che il volume totale $V^\alpha + V^\beta$ e il numero di moli $N_i^\alpha + N_i^\beta$ sono costanti. A questo punto, se la fase α sta all'interno di una sfera di raggio r (e, naturalmente, la fase β ne sta all'esterno), si ha: $dV/dr = 4\pi r^2$ e $dA^s/dr = 8\pi r$, così che otteniamo infine:

$$(P^\alpha - P^\beta) = \frac{2\sigma}{r}. \quad (12.5.2)$$

Nel caso in cui l'interfaccia sia piana, le due pressioni sono uguali, come deve essere. Questa relazione fu ottenuta indipendentemente da Thomas Young nel 1804 e da Pierre Simon Laplace nel 1806, ed è facilmente generalizzabile a superfici non sferiche, ottenendo

$$(P^\alpha - P^\beta) = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (12.5.3)$$

dove r_1 e r_2 sono i raggi principali di curvatura. Un approccio più semplice per determinare la differenza tra la pressione P^α all'interno e quella P^β all'esterno di una goccia è quello di considerare il trasferimento (reversibile) di un volume dV di liquido dall'esterno all'interno della goccia. Poiché il lavoro $\delta W = (P^\alpha - P^\beta)dV$ necessario per effettuare la trasformazione deve essere uguale al lavoro σdA^s assorbito dal sistema per estendere la superficie dell'interfaccia di una quantità dA^s , ritroviamo la relazione di Young-Laplace vista sopra.

A questo punto, è opportuno calcolare la differenza di pressione tipica all'interno di una goccia o di una bolla. Poiché la tensione superficiale tipica in un liquido è di circa 0.05 N/m , troviamo che per una bolla/goccia di 1 mm di raggio Δp è di circa 100 N/m^2 , che è una pressione molto piccola, mentre $\Delta p = 1 \text{ bar}$ quando $R = 1 \mu\text{m}$.

12.4.5 L'equazione di Kelvin.

L'equazione di Laplace determina soltanto la differenza delle pressioni nelle due fasi. Calcoliamo ora ciascuna pressione separatamente, determinandone la dipendenza dalla curvatura.

Si consideri, per semplicità, un sistema ad un solo componente presente in due fasi (indicate con l'apice α e β). Le pressioni P^α e P^β all'equilibrio soddisfano l'equazione: $g^\alpha(P^\alpha, T) = g^\beta(P^\beta, T)$. Quando la superficie di separazione è piana, le pressioni nelle due fasi sono uguali e pari a P_0 , con $g^\alpha(P_0, T) = g^\beta(P_0, T)$. Sottraendo membro a membro otteniamo:

$$g^\alpha(P^\alpha, T) - g^\alpha(P_0, T) = g^\beta(P^\beta, T) - g^\beta(P_0, T). \quad (12.5.4)$$

Considerando che $g^\alpha(P^\alpha, T) = g^\alpha(P_0, T) + v^\alpha(P_0, T)(P^\alpha - P_0) + \dots$ (e analogamente per g^β) e supponendo che le differenze di pressione $(P^\alpha - P_0)$ e $(P^\beta - P_0)$ siano piccole rispetto a P_0 , otteniamo:

$$v^\alpha(P^\alpha - P_0) = v^\beta(P^\beta - P_0).$$

Accoppiando questa espressione con l'equazione di Laplace, otteniamo:

$$(P^\alpha - P_0) = \frac{2\sigma}{r} \frac{v^\beta}{(v^\beta - v^\alpha)}; \quad (P^\beta - P_0) = \frac{2\sigma}{r} \frac{v^\alpha}{(v^\beta - v^\alpha)}. \quad (12.5.5)$$

Nel caso di una goccia di liquido (α) nel suo vapore (β) in un sistema a componente singolo, abbiamo $v^\alpha \ll v^\beta$. Inoltre, considerando il vapore come un gas ideale, $v^\beta = RT / P^\beta \cong RT / P_0$ e dalla (12.5.5) otteniamo:

$$\left(P_{liq} - P_0 \right) = \frac{2\sigma}{r}; \quad \left(P_{vap} - P_0 \right) = \frac{2\sigma v_{liq}}{rRT} P_0 \ll P_0. \quad (12.5.6)$$

Queste espressioni mostrano che per una dispersione di goccioline in equilibrio con il loro vapore la pressione all'interno delle gocce è maggiore della pressione di saturazione P_0 che si avrebbe se la superficie di separazione tra le fasi fosse piana, mentre la pressione del vapore all'esterno è praticamente uguale a quella di saturazione. Nel caso di una dispersione di bollicine di vapore in equilibrio con il loro liquido otteniamo gli stessi risultati, ma con segno contrario (in altre parole, basta sostituire r con $-r$), cioè,

$$\left(P_0 - P_{liq} \right) = \frac{2\sigma}{r}; \quad \left(P_0 - P_{vap} \right) = \frac{2\sigma v_{liq}}{rRT} P_0 \ll P_0. \quad (12.5.6)$$

Quindi, la pressione del vapore all'interno della goccia è (circa) uguale a P_0 , mentre quella della fase liquida all'esterno è minore.

Per dimensioni della goccia sufficientemente piccole, tali cioè che $(P_{vap}-P_0)/P_0$ non sia piccolo, questa approssimazione non è più valida. In questo caso otteniamo:

$$g_{liq}(P_{liq}, T) - g_{liq}(P_0, T) = v_{liq}(P_{liq} - P_0) = g_{vap}(P_{vap}, T) - g_{vap}(P_0, T) = RT \log \left[\frac{f^v(P_{vap}, T)}{f^v(P_0, T)} \right].$$

Da qui, considerando che $f^v(T, P) = P\varphi(T)$, concludiamo che:

$$\log \left(\frac{P_{vap}}{P_0} \right) = \frac{2\sigma v_{liq}}{rRT}, \quad (12.5.7)$$

di cui l'espressione vista prima costituisce l'espansione arrestata al secondo termine.

Per una bolla di vapore in un liquido otteniamo gli stessi risultati ma con segno contrario (in altre parole, basta sostituire r con $-r$), indicando che la pressione di vapore a contatto di una superficie concava è più piccola di P_0 .

Nel caso più generale, in un sistema a più componenti, l'analisi vista sopra conduce al risultato seguente:

$$\log \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_{i0}} \right) = \frac{2\sigma \bar{v}_i}{rRT}. \quad (12.5.8)$$

12.6 Angolo di raccordo.

In molti esempi, si osserva che un liquido, posto a contatto con un solido, non lo bagna completamente, ma rimane raccolto in una goccia che forma con la superficie del solido un angolo θ detto *angolo di raccordo* (vedi **figura 12.6.1**). Ora, la variazione in energia libera superficiale dovuto ad un incremento dA dell'area solida bagnata dal liquido è la seguente:

$$dG^s = dA(\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) + dA \cos \theta \sigma_{LV}, \quad (12.6.1)$$

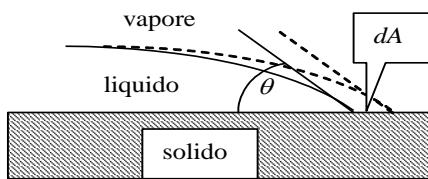


Figura 12.6.1

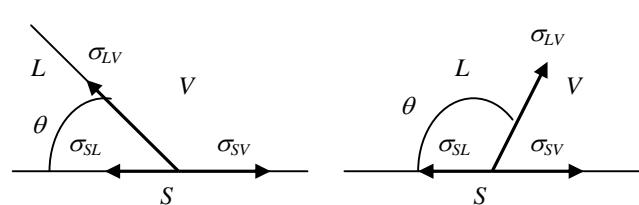


Figura 12.6.2

dove σ_{SL} , σ_{SV} e σ_{LV} sono le tensioni superficiali tra solido e liquido, solido e vapore e liquido e vapore, rispettivamente. All'equilibrio dunque si ottiene:

$$\sigma_{SL} - \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \theta = 0, \quad (12.6.2)$$

cioè

$$\boxed{\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}}. \quad (12.6.3)$$

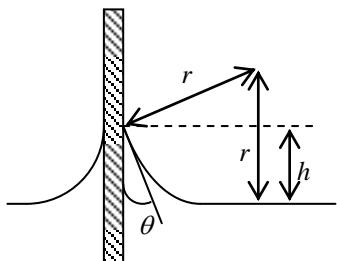


Figura 12.6.3

Questa è la *relazione di Young*, che si può anche ricavare facilmente da un bilancio tra le tre forze di tensione superficiale, ciascuna delle quali è diretta verso l'interno della superficie di separazione corrispondente (vedi **figura 12.6.2**). Se $\sigma_{SV} > \sigma_{SL}$, cioè se la tensione superficiale tra solido e vapore è maggiore di quella tra solido e liquido, allora $\cos \theta > 0$ e l'angolo di raccordo è acuto, come nella figura. Se invece $\sigma_{SV} < \sigma_{SL}$, l'angolo di raccordo è ottuso.

Quando il liquido bagna completamente la superficie solida, su questa ultima si forma non una membrana di adsorbimento, ma una membrana liquida microscopica. In questo caso, la condizione di equilibrio meccanico dà semplicemente $\cos \theta = 1$, e l'angolo di raccordo sarà uguale a zero.

L'angolo di raccordo si può misurare direttamente tramite tecniche fotografiche, oppure determinando l'altezza massima h raggiunta dal menisco su un piatto parzialmente immerso nel liquido (vedi **figura 12.6.3**), ottenendo:

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r} = \alpha(\Delta\rho)gh, \quad (12.6.4)$$

dove g è la accelerazione di gravità e $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra il liquido e il gas, mentre α è una costante che dipende dalla forma del menisco. Risolvendo il problema si ottiene: $\alpha = 1/2$ (come se il menisco fosse sferico). Da considerazioni di geometria elementare si vede che $r(1-\sin\theta) = h$ e quindi concludiamo che:

$$\boxed{\sin\theta = 1 - \alpha \frac{\Delta\rho gh^2}{\sigma} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^2}, \quad (12.6.5)$$

dove

$$\boxed{a = \sqrt{\frac{\sigma}{g\Delta\rho}}} \quad (12.6.6)$$

è una lunghezza caratteristica detta *lunghezza capillare*. Dunque, quando il liquido bagna completamente la parete, con $\theta=0$, troviamo: $h = a\sqrt{2}$. Nel caso di interfaccia aria-acqua, si ha $\sigma = 73 \text{ dyn/cm}$, $a = 0.27 \text{ cm}$, e troviamo $h = 0.38 \text{ cm}$.

12.7 Metodi di misura della tensione superficiale.

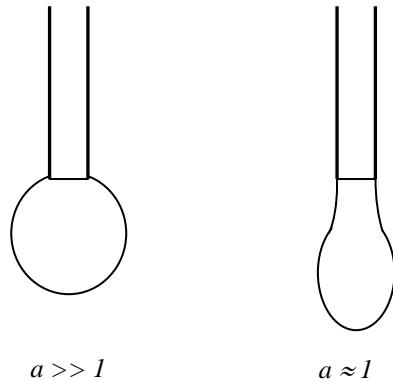


Figura 12.7.1

Il modo più ovvio per misurare la tensione superficiale è quello di usare l'equazione di Laplace, misurando la differenza di pressione tra l'interno e l'esterno di una gocciolina di cui si conosce il raggio. Questo metodo però funziona soltanto quando le forze superficiali sono molto maggiori di quelle gravitazionali, così che la goccia è sferica, cioè $a \gg 1$, dove a è la costante di capillarità definita nel paragrafo precedente. Quando questa condizione non è soddisfatta, la gocciolina si deforma sotto l'effetto della gravità (vedi **figura 12.7.1**). In questo caso, è possibile risalire al valore della tensione superficiale dai profili delle gocce che si possono calcolare teoricamente in funzione di a . Questo metodo di misura è molto

accurato, ma richiede un buon apparato ottico; poiché richiede piccole quantità di liquido, viene usato in situazioni difficili, quali misure ad alta temperatura o con materiale reattivo.

Un metodo molto facile e conveniente consiste nel far gocciolare un rubinetto di diametro D_c risalendo al diametro D_d di una goccia conoscendo il numero di gocce cadute e la quantità di liquido raccolto. A questo punto, considerando che al momento del distacco il peso della goccia deve essere uguale alla forza della tensione superficiale (pari al prodotto della tensione superficiale σ per il perimetro del tubo), otteniamo:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{g \Delta \rho D_d^3}{D_c}. \quad (12.7.1)$$

Questo risultato si può anche riscrivere in funzione del numero di Bond, Bo ,²

$$Bo = \frac{D_c^2 g \Delta \rho}{\sigma}, \quad (12.7.2)$$

che esprime il rapporto tra forza gravitazionale, $F_g \cong L^3 g \Delta \rho$, e forza di superficie, $F_s \cong \sigma L$. Dunque,

$$\frac{D_d}{D_c} = \left(\frac{6\sigma}{D_c^2 g \Delta \rho} \right) = 1.82 Bo^{-1/3}. \quad (12.7.3)$$

In realtà le cose non sono così semplici, perché prima di staccarsi, la goccia si allunga, formando un sottile collo che poi, al momento della rottura, rimane attaccato al rubinetto, così che non tutta la massa della goccia finisce poi per cadere. Dunque, con riferimento alla formula vista, D_d in realtà è più piccolo del suo valore ideale e bisogna introdurre un fattore correttivo che dipende non solo dalla geometria dell'apparato, ma anche dalle caratteristiche fisiche del liquido. Ad esempio, nel caso dell'acqua, si osserva che circa 1/3 della goccia resta attaccato, così che nelle Eq. (12.7.1) e (12.7.3) il coefficiente 6 viene sostituito da 4 ottenendo:

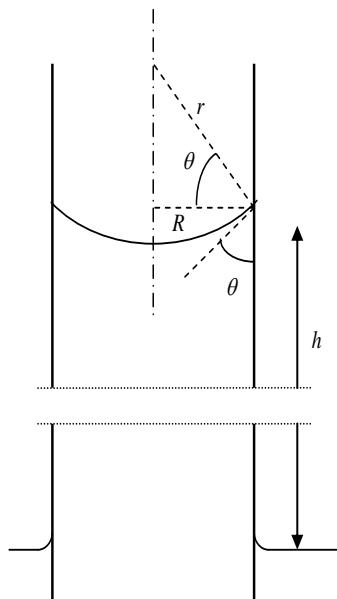


Figura 12.7.2

Il metodo più semplice per misurare la tensione superficiale in modo affidabile è quello dell'innalzamento capillare. Infatti, è facile verificare che immersando un tubo capillare di raggio R in una bacinella d'acqua, il liquido risale nel tubo fino ad una altezza h dal pelo dell'acqua (vedi **figura 12.7.2**). All'equilibrio otteniamo:

$$\Delta P = 2\sigma/r = (\Delta\rho)gh.$$

Quindi, da $R = r \cos \theta$, otteniamo:

$$2a^2 \cos \theta = Rh \quad \text{e} \quad h/D_c = 4 \cos \theta / Bo$$

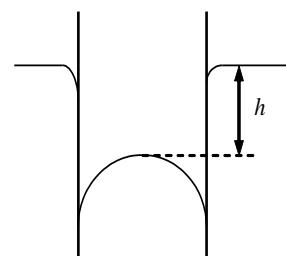


Figura 12.7.3

dove a è la lunghezza capillare (12.6.6), $D_c = 2R$ e Bo il numero di Bond (12.7.2). Può anche succedere che $\theta > \pi/2$; in questo caso, si verifica una depressione capillare (vedi **figura**

² Altrimenti detto numero di Eötvös. Loránd Eötvös fu un fisico (e barone) ungherese, vissuto nella II metà del 19imo secolo, circa vent'anni prima del fisico e ingegnere inglese Wilfrid Noel Bond.

12.7.3). Comunque, il caso più significativo è quello in cui il liquido bagna completamente la superficie del tubo capillare, per cui $\theta = 0$. Nel caso di acqua, con $a = 0.27\text{cm}$, $h = 0.15\text{ cm}^2/R$; dunque, per $R = 10 \mu\text{m}$, si ha $h = 1.5\text{m}$, mentre quando $R = 1 \mu\text{m}$, si ha $h = 15\text{m}$.

12.8 Nucleazione.

Il fenomeno della *nucleazione*, assieme all'*accrescimento*, è uno dei meccanismi attraverso cui avviene la *cristallizzazione*, ovvero il passaggio dallo stato liquido a quello solido, oppure il passaggio dallo stato gassoso a quello liquido.

I solidi cristallini sono in genere costituiti da più cristalli, che si formano durante il processo di cristallizzazione. Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero dei cristalli presenti in un solido, mentre il fenomeno dell'accrescimento aumenta le dimensioni di questi cristalli. Se la velocità di nucleazione è molto elevata rispetto alla velocità di accrescimento, allora il solido presenterà una struttura più vicina allo stato amorfo, mentre se la velocità di accrescimento è molto elevata rispetto alla velocità di nucleazione, il solido presenterà una struttura più vicina a quella di solido monocristallino.

La nucleazione può essere omogenea o eterogenea. La nucleazione omogenea avviene in modo omogeneo in tutto il volume, mentre la nucleazione eterogenea avviene in certe regioni specifiche, quali impurezze, superfici del contenitore o dislocazioni.

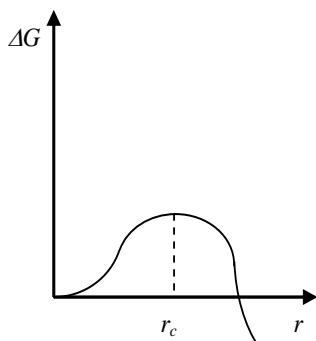


Figura 12.8.1

Perché la nucleazione avvenga occorre che la temperatura sia al di sotto della temperatura di saturazione, in modo da presentare una diminuzione dell'energia libera volumetrica, proporzionale al volume del nucleo. A ciò, tuttavia, va aggiunto il contributo dell'energia libera superficiale, legato all'area dell'interfaccia, che è sempre positivo. Dunque, trascurando il contributo dell'energia libera di tensione meccanica, nel caso di nucleazione omogenea la variazione di energia libera dovuta alla formazione di un nucleo di raggio r è:

$$\boxed{\Delta G = (-g_1) \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4\pi r^2}, \quad (12.8.1)$$

dove g_1 rappresenta la diminuzione di energia libera dovuto alla formazione di un nucleo di volume unitario, mentre σ è la tensione superficiale. Chiaramente, per raggi piccoli prevale l'energia superficiale, mentre, al crescere di r , alla fine, “vince” il termine volumetrico. Ora, imponendo che $d\Delta G/dr = 0$, troviamo:

$$\boxed{\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \Rightarrow r_c = \frac{2\sigma}{g_1}; \quad \text{con} \quad \Delta G(r = r_c) = \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3g_1^2}}, \quad (12.8.2)$$

corrispondente ad un massimo della curva $\Delta G(r)$ (vedi **figura 12.8.1**). Esiste dunque un raggio critico r_c di sotto del quale il nucleo, anziché accrescere, si ridiscioglie, mentre quando $r > r_c$ il nucleo prende ad accrescere. In corrispondenza del raggio critico, l'energia libera

raggiunge un valore massimo ΔG^* , corrispondente ad un'energia di attivazione. Mentre σ non dipende dalla temperatura, g_1 aumenta al diminuire della temperatura; infatti si vede che ad un sotto raffreddamento ΔT corrisponde una diminuzione dell'energia libera volumetrica $\Delta g_1 = (\Delta h^{LS} / T^{sat}) \Delta T$, dove Δh^{LS} è il calore latente di fusione per unità di volume. Pertanto, la nucleazione è favorita dal sotto raffreddamento.

Il caso di nucleazione eterogenea si tratta allo stesso modo. Tuttavia, l'energia di attivazione in questo caso diminuisce notevolmente perché il nucleo "copre" parte di un difetto superficiale (ad esempio, bordi di grano, dislocazioni, o impurezze) e quindi l'energia superficiale diminuisce, con conseguente abbassamento della barriera di attivazione.

12.9 Applicazioni.

Adesivi

Il lavoro di *adesione* W_{AB} è il lavoro (reversibile) necessario per separare un'area unitaria di un'interfaccia liquido-liquido AB in due interfacce liquido-vapore A e B , cioè

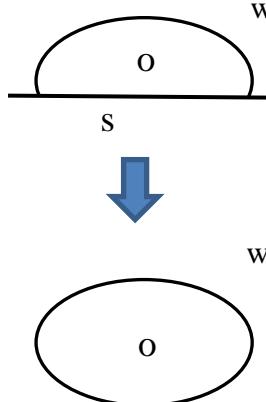
$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}.$$

Nello stesso modo, definiamo lavoro di *coesione* il lavoro (reversibile) necessario per separare una colonna liquida (di sezione unitaria), formando due interfacce liquido-vapore,

$$W_{AA} = 2\sigma_A.$$

Questa si può considerare come un'altra definizione della tensione superficiale. Chiaramente, tanto più grande è W_{AB} , tanto maggiore è l'adesione tra le due fasi.

Detergenti



Il cosiddetto "sporco" che si attacca ai tessuti è ovviamente insolubile in acqua e di natura oleosa, composto da grassi animali, idrocarburi eccetera. Dette σ_{SO} la tensione superficiale tra il tessuto (s) e la sporco oleoso (o), σ_{SW} quella tra il tessuto solido (s) e l'acqua (w) e σ_{WO} quella tra l'acqua e lo sporco, la variazione di energia libera corrispondente alla rimozione dello sporco da una superficie unitaria di tessuto è

$$\Delta G = \sigma_{WO} + \sigma_{SW} - \sigma_{SO}.$$

La condizione affinché questo processo sia spontaneo (e il lavaggio efficace) è la seguente:

$$\sigma_{SO} \geq \sigma_{WO} + \sigma_{SW},$$

e dunque vogliamo decrescere σ_{WO} oppure σ_{SW} (non possiamo far niente per cambiare σ_{SO}). Questo si può realizzare aggiungendo un surfattante, che fa diminuire entrambi. Questa formula serve a sfatare il mito che un buon sapone deve fare molta schiuma; infatti, la

diminuzione della tensione superficiale all'interfaccia aria-liquido, evidenziata dall'apparizione della schiuma, non è un'indicazione che il surfattante sia un buon detergente.

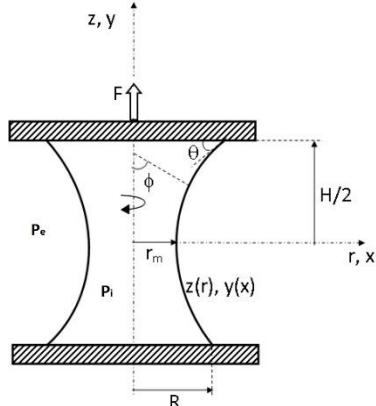
12.10 Problemi.

E12.01 Si ricavi l'equazione di Young-Laplace da un bilancio di forze.

E12.02 Dell'acqua a 20°C gocciola da un capillare del diametro di 0.14 cm . Se raccogliamo 20 goccioline e il loro peso complessivo è 0.448 g , si determini la tensione superficiale dell'acqua.

E12.03 Recentemente due ricercatori hanno misurato la frequenza di gocciolamento f in funzione della portata volumetrica \dot{V} (in cm^3/s) del liquido che scorre in un capillare, trovando che $X = 1.5\dot{V}$, dove $X = f \sigma \pi D_c / \rho g$, dove σ è la tensione superficiale, D_c il diametro esterno del capillare e ρ la densità del liquido. Si confronti tale risultato con la (1.3.5).

E12.04 Si osserva sperimentalmente che la portata volumetrica massima \dot{V} in un capillare di diametro D_c in corrispondenza della quale si osserva un gocciolamento corrisponde ad un numero di Weber unitario, cioè $We = (16\rho\dot{V}^2) / (\sigma\pi^2 D_c^3) = 1$. a) Si determini la frequenza massima di gocciolamento f_{\max} . b) Si trovi f_{\max} nel caso che il liquido sia acqua e il capillare abbia un diametro $D_c = 1\text{ mm}$.



E12.05 Adesione capillare. Una goccia liquida di volume V viene posta tra due piatti paralleli che sono pressati formando un film di raggio R (e area $A = \pi R^2$) e spessore H molto minore delle dimensioni della goccia. Noti l'angolo di contatto θ e la tensione superficiale liquido-aria σ , si calcoli la forza che agisce sul piatto superiore, trascurando la gravità.
a) Per $V = 3\text{ mm}^3$, $R = 2\text{ cm}$, $\theta = 0$ e $\sigma = 0.07\text{ N/m}$, si calcoli la forza (verso l'alto) che si deve esercitare per staccare il piatto superiore; b) per $V = 3\text{ mm}^3$, $R = 2\text{ cm}$, $\theta = \pi$ e $\sigma = 0.07\text{ N/m}$, si calcoli la forza (verso il basso) che si deve esercitare per comprimere la goccia.

E12.06 Catenaria. Si determini la forma di un film liquido tra due anelli coassiali (si veda la figura a lato).

E12.07 Si determini l'altezza massima h raggiunta dal menisco su una parete parzialmente immersa in un liquido (**Fig. 12.6.3**).

Capitolo 13 Termodinamica elettrochimica

13.1 Premessa

Nel **Capitolo 11** si è esaminata la TD dei sistemi chimicamente reagenti, ovvero di sistemi multicomponente e, potenzialmente, multifase al cui interno le specie chimiche reagiscono secondo una specifica stechiometria. Quanto esaminato in tale capitolo fornisce gli strumenti generali per la determinazione dell'equilibrio di un sistema reagente e di come l'equilibrio si evolva a seguito di una variazione delle variabili termodinamiche (temperatura, pressione, composizione).

Tutta la trattazione svolta finora si è però implicitamente concentrata su specie chimiche elettricamente neutre, ovvero non dotate di carica elettrica. Tuttavia, l'Ingegneria Chimica si sta lentamente affacciando verso tematiche, quali la produzione e l'accumulo di energia elettrica (ovvero, batterie e celle a combustibile) o la corrosione dei materiali, in cui le reazioni coinvolgono specie elettricamente cariche, definite anche *specie ioniche*. Alcuni esempi di specie ioniche sono gli ioni Na^+ e Cl^- che si originano dalla dissociazione del sale da cucina una volta disiolto in acqua, oppure gli ioni H^+ ed SO_4^{2-} derivanti dalla dissociazione dell'acido solforico in acqua, o ancora gli ioni Li^+ e PF_6^- utilizzati negli elettroliti organici all'interno delle batterie al litio¹, finanche a specie ioniche che si ritrovano in conduttori solidi, come gli ioni O^{2-} in forma di vacanze $\text{V}_0^{''}$ all'interno del reticolo cristallino degli elettroliti solidi usati in certi tipi di celle a combustibile². Nondimeno, possiamo considerare gli elettroni liberi e^- di un metallo, responsabili della sua conducibilità elettronica, come una specie chimica elettricamente carica in grado di interagire con altre specie chimiche. La trattazione degli equilibri e della cinetica dei fenomeni di specie elettricamente cariche fa parte di una branca della chimica chiamata *elettrochimica*. Di conseguenza, i fenomeni da essa trattati si definiscono *fenomeni elettrochimici*.

Per quanto riguarda il dominio delle reazioni, non è sufficiente che una reazione coinvolga specie elettricamente cariche per essere di interesse dal punto di vista elettrochimico. Affinché una reazione tra specie cariche possa definirsi una *reazione elettrochimica* deve avvenire il passaggio netto di cariche da una fase ad un'altra. Si prendano in considerazione i tre seguenti esempi, schematicamente riportati in **Figura 13.1.1**:

1. la reazione in fase acquosa di una soluzione di Na_2CO_3 con una soluzione di CaCl_2 ;
2. la dissoluzione di NaCl in acqua;
3. la reazione di riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} attraverso un elettrodo metallico inerte (supponiamo di Pt).

La prima reazione vede l'interazione tra diversi ioni, tutti nella stessa fase acquosa, per formare un prodotto solido neutro³. La seconda reazione prevede il discioglimento di $\text{NaCl}_{(s)}$ prima a molecole di $\text{NaCl}_{(aq)}$ che successivamente si dissociano in ioni nella stessa fase acquosa. In ambedue i casi si nota come non ci sia un trasferimento netto di cariche da una fase ad un'altra: anche qualora assumessimo, nel secondo caso, che $\text{NaCl}_{(s)}$ si dissoci direttamente in

¹ Per un'infarinatura generale su questa tecnologia, si consulti la pagina inglese Wikipedia sulle batterie litio-ione al link https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery.

² Questi argomenti saranno introdotti in modo più approfondito in seguito.

³ Potremmo anche assumere la formazione di $\text{CaCO}_3{}_{(aq)}$ in soluzione che successivamente precipita come solido, esattamente come nel secondo esempio. Indipendentemente da come schematizziamo la reazione, non c'è trasferimento di carica tra fasi diverse.

$\text{Na}^{+}_{(aq)}$ e $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$, pur avendosi un passaggio di cariche positive e negative dalla fase solida a quella liquida, tale trasferimento di carica ha un effetto netto pari a zero (com'è, peraltro, maggiormente evidente qualora si rappresenti l'intermedio $\text{NaCl}_{(aq)}$). Nel terzo caso, invece, si ha un netto trasferimento di carica (negativa) dalla fase metallica alla fase acquosa. Pur volendo schematizzare tale reazione globale in una serie di molteplici step elementari, vi sarebbe almeno uno step reattivo che prevederebbe il passaggio netto di una specie carica da una fase ad un'altra⁴.

Di conseguenza, essendovi un trasferimento netto di carica da una fase all'altra, una fase si caricherà (leggermente) positivamente (nel nostro caso, in via del tutto semplificativa, il metallo, in quanto perde elettroni) ed una fase si caricherà (leggermente) negativamente (la soluzione acquosa, in quanto gli ioni Fe^{3+} sono rimpiazzati da ioni Fe^{2+}). Ciò dà origine ad una *differenza di potenziale elettrico* tra le due fasi: è intuitivo che tale differenza di potenziale elettrico costituisce una variabile aggiuntiva oltre all'attività "chimica" delle specie coinvolte nel regolare le condizioni di equilibrio.

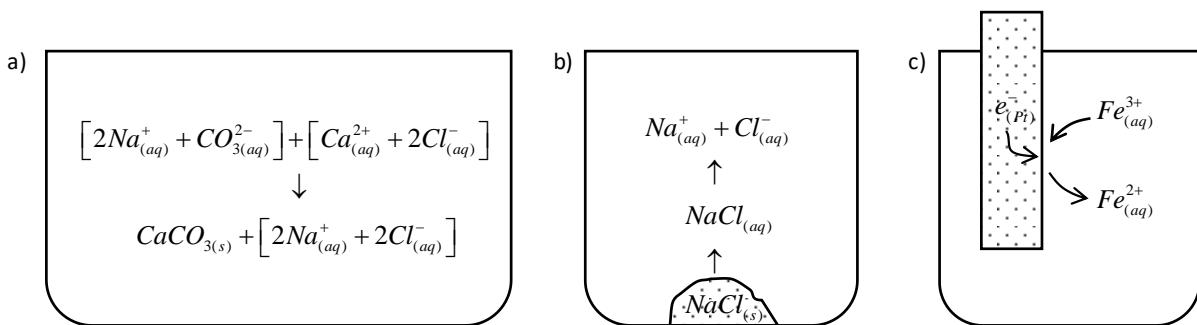


Figura 13.1.1 – Diversi esempi di reazioni che coinvolgono specie elettricamente cariche: a) reazione in fase acquosa tra Na_2CO_3 e CaCl_2 ; b) dissoluzione di NaCl in acqua; c) riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} . Le fasi liquide sono riportate in sfondo bianco, le fasi solide sono indicate con dei puntini.

In definitiva, si definisce:

reazione elettrochimica = una reazione eterogenea (ovvero, tra più fasi, di cui solitamente una solida) tra specie elettricamente cariche (elettroni compresi) che coinvolge il trasferimento netto di carica da una fase all'altra, tale che l'equilibrio di reazione sia influenzato dalla differenza di potenziale elettrico tra le fasi.

Perché introdurre questa definizione per tale classe di reazioni? Perché non trattarle alla stregua delle altre reazioni eterogenee? Il motivo è di natura storica ma, soprattutto, pratica. Come mostra la **Figura 13.1.1c**, il fatto che vi sia un passaggio netto di carica da una fase ad un'altra genera una differenza di potenziale elettrico, quindi permette di poter scambiare lavoro elettrico col sistema (nel qual caso, con la soluzione acquosa di ioni ferro). In altre parole, è possibile ottenere o compiere lavoro elettrico da reazioni elettrochimiche in modo del tutto semplice in quanto la natura stessa delle reazioni coinvolge cariche elettriche, che sono alla base del lavoro elettrico. Inoltre, l'aggiunta dell'ulteriore variabile, ovvero la differenza di potenziale elettrico, deve necessariamente prevedere un diverso formalismo per predire come

⁴ Tuttavia, si noti come il bilancio di carica globale venga conservato, in accordo con la legge di conservazione della carica elettrica come discusso al **Capitolo 3.3**.

l'equilibrio delle reazioni elettrochimiche sia influenzato non solo da (T,P,x) , come visto nel **Capitolo 11**, ma anche dalla differenza di potenziale elettrico.

Nelle seguenti sezioni si forniranno le basi termodinamiche per la trattazione dei fenomeni e delle reazioni elettrochimiche che si ritrovano in numerose applicazioni, come nella corrosione ad umido dei materiali, nelle batterie, nelle celle a combustibile. Il cuore della teoria è già stato introdotto nel **Capitolo 11**. Qua ci soffermiamo su aspetti più specifici che vengono normalmente introdotti nei corsi di elettrochimica, fornendone una base teorica fondata sulla TD.

13.2 Alcune utili definizioni

Prima di proseguire è opportuno fornire una serie di definizioni e convenzioni che permettono di collegare la TD all'elettrochimica.

Elettrolita – Sostanza che, dissolta in un solvente (normalmente polare), si dissocia in ioni positivi (cationi) e negativi (anioni) permettendo così il passaggio di corrente (ionica). Esempi sono NaCl in acqua ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), LiPF₆ in solventi liquidi organici come nelle batterie litio-ione ($\text{Li}^+ + \text{PF}_6^-$), ma non mancano elettroliti solidi che contengono al loro interno ioni altamente mobili⁵. La soluzione (normalmente liquida) che contiene l'elettrolita viene chiamata soluzione elettrolitica. Talvolta si chiama elettrolita la soluzione elettrolitica stessa. Si utilizzerà il pedice *ey* per indicare la fase elettrolitica.

Elettrodo – Nell'accezione classica, una fase conduttrice elettronica in cui gli elettroni possono muoversi, come in un metallo. Il termine è anche utilizzato non solo per indicare la fase ma anche come termine generale per definire anodo e catodo (descritti in seguito). Si utilizzerà il pedice *ed* per indicare l'elettrodo.

Redox – Abbreviazione di reazione di ossido-riduzione. Reazione chimica in cui cambia lo stato di ossidazione delle specie. Un esempio è dato dalla reazione $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, in cui il numero di ossidazione dell'idrogeno passa da 0 a +1 mentre il numero di ossidazione dell'ossigeno passa da 0 a -2.

Riduzione – Reazione elettrochimica in cui il numero di ossidazione delle specie coinvolte diminuisce a seguito dell'acquisizione di elettroni. Ad esempio, la reazione in **Figura 13.1.1c** $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ rappresenta una riduzione degli ioni ferrici a ioni ferrosi da parte di elettroni.

Ossidazione - Reazione elettrochimica in cui il numero di ossidazione delle specie coinvolte aumenta a seguito della perdita di elettroni. Un'ossidazione non è altro che la reazione inversa di una riduzione.

Semi-reazione – Termine generale per indicare una reazione di riduzione ed ossidazione che, accoppiate, formano una reazione redox globale. Ad esempio, nel caso della

⁵ Per un'introduzione sommaria si consulti la pagina inglese Wikipedia sui conduttori ionici solidi al link https://en.wikipedia.org/wiki/Fast_ion_conductor. Tali conduttori sono utilizzati, ad esempio, nelle batterie allo stato solido.

redox $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, questa può essere fatta avvenire ponendo due elettrodi (*ed1* ed *ed2*) in una soluzione elettrolitica acida (*ey*) flussando H_2 ad un elettrodo ed O_2 all'altro. Spontaneamente avverranno, da un lato (elettrodo 1) la semi-reazione di ossidazione dell'idrogeno $\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}^+_{(ey)} + 2\text{e}^-_{(ed1)}$, dall'altro (elettrodo 2) la semi-reazione di riduzione dell'ossigeno $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+_{(ey)} + 2\text{e}^-_{(ed2)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ey)}$. La somma delle due semi-reazioni fornisce la redox globale. Le semi-reazioni avvengono quindi all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.

Per convenzione, nell'ambito della TD elettrochimica, *le semi-reazioni vengono sempre scritte nel senso della riduzione*, indipendentemente da come queste avvengono nella coppia redox ai rispettivi elettrodi. Questo è importante da un punto di vista operativo in quanto rappresenta la convenzione dei segni utilizzata per definire la differenza di potenziale elettrico.

Catodo – Elettrodo a cui avviene la reazione di riduzione della coppia redox.

Anodo – Elettrodo a cui avviene la reazione di ossidazione della coppia redox.

Differenza di potenziale elettrico – Differenza di potenziale elettrico esistente tra elettrodo e fase elettrolitica. Questa definizione tiene conto della convenzione dei segni relativa alle semi-reazioni, che vanno sempre scritte nel senso della riduzione. In base a tale convenzione, la definizione si esprime come:

$$E = \phi_{ed} - \phi_{ey} \quad (13.2.1)$$

dove si è indicato con ϕ_{ed} e ϕ_{ey} il potenziale elettrico dell'elettrodo e dell'elettrolita e con E la loro differenza. Più in generale, possiamo affermare che la convenzione dei segni stabilisce che la differenza di potenziale sia calcolata facendo *la differenza tra il potenziale elettrico della fase dove risiedono inizialmente gli elettroni (o, in generale, le cariche negative scambiate) ed il potenziale elettrico della fase dove giungono gli elettroni (o le cariche negative) a seguito della semi-reazione di riduzione*.

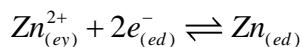
Talvolta la differenza di potenziale elettrico è abbreviata con *d.d.p.*, in altri casi si utilizza il termine (piuttosto improprio) “forza elettromotrice”, abbreviato in *fem* in italiano ed *emf* in inglese, in altri ancora si parla di voltaggio. Nel sistema internazionale, l'unità di misura di E è il Volt (V).

13.3 L'equilibrio elettrochimico

13.3.1 Un approccio intuitivo all'origine della differenza di potenziale elettrico

Prima di formalizzare le relazioni fisico-matematiche che descrivono l'equilibrio elettrochimico, è bene creasi una prima immagine mentale del perché si generi una differenza di potenziale elettrico in una semi-reazione elettrochimica.

Si supponga di immergere una barretta di zinco metallico (Zn, che costituisce l'elettrodo) in una soluzione elettrolitica acquosa contenente ZnSO_4 , completamente dissociato in ioni Zn^{2+} ed SO_4^{2-} . Prima dell'immersione, sia la barretta di zinco che la soluzione elettrolitica sono elettricamente neutri. Dopo l'immersione, gli ioni Zn^{2+} si troveranno in contatto con gli atomi di zinco, tale che la seguente reazione elettrochimica può avvenire:



Questa è una reazione elettrochimica, scritta nel senso della riduzione, in quanto c'è il passaggio netto di cariche da una fase all'altra.

Supponiamo in prima istanza che la concentrazione di ioni Zn^{2+} nella fase elettrolitica sia pressoché nulla. Ci sarà una tendenza spontanea dello zinco metallico a dissolversi, lasciando elettroni sulla barretta metallica e fornendo ioni Zn^{2+} alla soluzione elettrolitica, procedendo così in senso inverso alla semi-reazione riportata sopra. Così facendo, la soluzione acquisisce ioni positivi, caricandosi positivamente, mentre la barretta si carica negativamente a seguito degli elettroni rimasti sulla barretta. In un conduttore metallico, la repulsione elettrica tra gli elettroni farà sì che gli stessi si dispongano sulla superficie dell'elettrodo. In particolare, tale layer di elettroni al contatto con l'elettrolita attirerà principalmente gli ioni Zn^{2+} , respingendo gli ioni SO_4^{2-} . Si è così formato un *doppio strato elettrico*, che dà così vita ad un campo elettrico orientato dal lato positivo a quello negativo, esattamente come in un condensatore elettrico. Tale campo elettrico fa sì che il potenziale elettrico vari in modo continuo e, in particolare, sia maggiore nella fase elettrolitica rispetto all'elettrodo. In altre parole, si è creata una differenza di potenziale $E = \phi_{\text{ed}} - \phi_{\text{ey}} < 0 \text{ V}$.

A seguito dell'emergere di tale campo elettrico, orientato dalla soluzione all'elettrodo, ci sarà una forza coulombiana che tenderà ad impedire l'ulteriore passaggio di ioni positivi dall'elettrodo verso l'elettrolita. In altre parole, ci sarà maggiore difficoltà per lo zinco nel dissolversi ulteriormente fino a che la forza coulombiana controbilancerà la tendenza dello zinco a dissolversi: si è così raggiunto un equilibrio. Si precisa che, in questo processo, la soluzione si è caricata leggermente positivamente mentre l'elettrodo si è caricato leggermente negativamente. L'entità di tale carica è molto bassa in quanto è noto di come la forza elettrica sia incredibilmente forte: basta la dissoluzione di pochi ioni per generare un campo elettrico di forza tale da contrastare un'ulteriore dissoluzione.

Si intuisce che l'entità della differenza di potenziale elettrico dipenderà dalla concentrazione degli ioni Zn^{2+} in soluzione: minore è la concentrazione, maggiore sarà la tendenza dello zinco a dissolversi e tanto più la differenza di potenziale E sarà negativa. Per contro, quanto più la concentrazione di ioni Zn^{2+} aumenta e tanto più tale fenomeno di dissoluzione sarà contrastato, risultando così in una differenza di potenziale meno negativa fino al limite ad invertire il senso di reazione: gli ioni di zinco potrebbero depositarsi sulla barretta sotto forma di zinco metallico richiamando elettroni dall'elettrodo stesso, quindi seguendo la reazione da sinistra a destra. In tal caso, la differenza di potenziale E sarebbe positiva.

A parità di concentrazione e di condizioni operative, è intuitivo che una diversa differenza di potenziale si origenerà nel caso in cui si sostituisse lo zinco con il rame, sia nella barretta che in soluzione. Questo perché diversi metalli hanno una diversa "tendenza a dissolversi"⁶. Inoltre, un ragionamento del tutto analogo si può fare anche qualora l'elettrodo non abbia la stessa natura chimica degli ioni partecipanti alla semi-reazione, come avviene per il caso degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} in contatto con un elettrodo di Pt in **Figura 13.1.1**.

Riassumendo, se ne conclude così che:

1. una reazione elettrochimica dà origine ad una differenza di potenziale tra le fasi partecipanti alla reazione;

⁶ Questo è ciò che è tradizionalmente chiamato *nobiltà* di un metallo: un metallo è tanto più nobile quanto meno tende a dissolversi ovvero, all'atto pratico, a corrodersi.

2. l'entità della differenza di potenziale dipende dalle specie chimiche coinvolte, ovvero, dipende dalla reazione elettrochimica;
3. l'entità della differenza di potenziale dipende dalle concentrazioni.

La relazione tra queste quantità è analizzata nel dettaglio nel prossimo capitolo.

13.3.2 L'equazione di Nernst

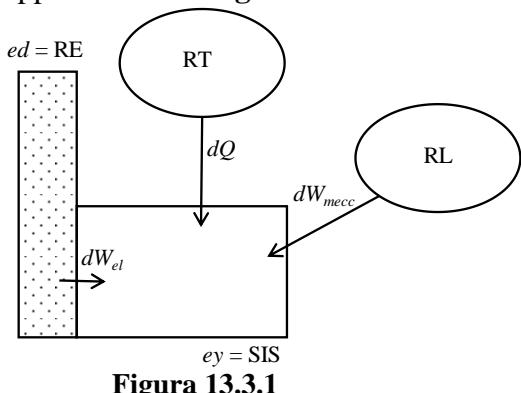
Si prenda una reazione elettrochimica, scritta nel senso della riduzione, come segue:

$$\sum_{i=1}^{n_O} |v_i| O_i^{z_i}_{(ey)} + n e^-_{(ed)} \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n_R} v_i R_i^{z_i}_{(ey)} \quad (13.3.1)$$

in cui sono coinvolte specie ossidate (O_i , i reagenti) e ridotte (R_i , i prodotti), entrambe assunte presenti nell'elettrolita (ey) per semplicità, ed elettroni (e^-) presenti sull'elettrodo (ed). Si è indicato con z_i la carica delle specie coinvolte⁷. Si fa notare che la (13.3.1) potrebbe essere scritta, in forma più concisa, come la (11.3.4), facendo uso della stessa notazione per definire i coefficienti stechiometrici v_i , positivi per prodotti e negativi per reagenti. Tuttavia, per coerenza coi testi classici di elettrochimica e per distinguere maggiormente reagenti e prodotti nell'equazione di equilibrio finale, si esprime con n il coefficiente stechiometrico degli elettroni ($n = -v_e > 0$). Rimane comunque valida la definizione del grado di avanzamento molare di reazione ζ come già visto al **paragrafo 11.3**.

Consideriamo la fase elettrolitica come il nostro sistema chiuso di interesse e seguiamo l'evoluzione della reazione (13.3.1) rispetto all'unica variabile di avanzamento ζ sotto le usuali condizioni di T e P costanti. Rispetto a quanto visto al **Capitolo 11**, il sistema chiuso si trova idealmente in contatto con una terza riserva aggiuntiva, ovvero:

- una riserva termica, in grado di scambiare calore dQ ;
 - una riserva di lavoro meccanico RL, in grado di scambiare col sistema lavoro meccanico $dW_{mecc} = -PdV$;
 - una riserva di lavoro elettrico RE, in grado di scambiare col sistema lavoro elettrico dW_{el} .
- In particolare, è proprio l'elettrodo, con cui il sistema (elettrolita) scambia elettroni sotto una differenza di potenziale $E = \phi_{ed} - \phi_{ey}$, che costituisce la riserva ideale di lavoro elettrico. Ciò è rappresentato in **Figura 13.3.1**.



Sviluppando il primo ed il secondo principio della TD per il sistema in questione, nell'ipotesi di reversibilità (ovvero di equilibrio), si ottiene:

$$dU = dQ + dW_{mecc} + dW_{el} \quad (13.3.2)$$

$$d\sigma = dS - \frac{dQ}{T} = 0 \quad (13.3.3)$$

dove i potenziali U ed S (ed in seguito G) sono da ritenersi riferiti al sistema (ovvero all'elettrolita).

⁷ Per l'elettroneutralità della reazione deve ovviamente valere il bilancio di carica $\sum_{i=1}^{n_O} |v_i| z_i - n = \sum_{i=1}^{n_R} v_i z_i$.

In particolare, esplicitando i termini:

- $dQ = TdS$ dalla (13.3.3);
- $dW_{mecc} = -PdV$ dalla definizione classica di lavoro meccanico;

e sostituendoli nella (13.3.2), si ottiene:

$$dU - TdS + PdV = dW_{el} \Rightarrow dG_{T,P} = dW_{el} \quad (13.3.4)$$

in cui si è riconosciuto a primo membro il differenziale dell'energia libera di Gibbs a T e P costanti. La (13.3.4) esprime, una volta invertiti i segni, che la variazione di energia libera a temperatura e pressione costante $-dG_{T,P}$ è pari al massimo lavoro elettrico ottenibile dal sistema ($-dW_{el}$, ovvero orientato dal sistema verso la riserva di lavoro elettrico).

Per proseguire ulteriormente e correlare il lavoro elettrico alla reazione (13.3.1), i differenziali nella (13.3.4) devono essere espressi in funzione dell'avanzamento della reazione, ovvero in funzione di $d\zeta$. In particolare, è noto dalla fisica classica che, data una differenza di potenziale elettrico E , il lavoro elettrico relativo allo spostamento di una carica dq attraverso tale campo elettrico è pari a:

$$dW_{el} = E \cdot dq \quad (13.3.5)$$

Per la stechiometria della reazione (13.3.1), ad un avanzamento molare $d\zeta$ corrisponde il trasferimento di $n \cdot d\zeta$ moli di elettroni dall'elettrodo all'elettrolita. La carica associata a tale trasferimento di elettroni è pari a:

$$dq = -nFd\zeta \quad (13.3.6)$$

dove si sono moltiplicate le moli di elettroni ($n \cdot d\zeta$) per la carica elettrica di una mole di elettroni ($-F$), in cui F è la costante di Faraday, pari a 96485 C/mol ⁸.

Sostituendo le (13.3.5) e (13.3.6) nella (13.3.4) si ottiene:

$$\boxed{\Delta_r g = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,P} = -nFE} \quad (13.3.7)$$

che rappresenta l'equazione fondamentale per correlare la differenza del potenziale elettrico tra elettrodo ed elettrolita con l'equilibrio chimico-termodinamico del sistema in cui avviene la reazione (13.3.1). Sebbene la (13.3.7) sia stata ottenuta nel caso di reagenti O_i e prodotti R_i entrambi nella fase elettrolitica, la validità della relazione è ben più generale e si applica anche a casi in cui alcune specie risiedano sulla fase elettrodo. In ogni caso, n è il numero di cariche elementari che vengono scambiate nella reazione elettrochimica tra elettrodo ed elettrolita.

La (13.3.7) è ulteriormente esplicabile. In particolare, seguendo quanto già fatto al **paragrafo 11.3.1**, ovvero esprimendo la funzione G come $G = \sum_{i=1}^{n_T} N_i \mu_i$ (dove $n_T = n_O + n_R + n_I$

⁸ La costante di Faraday non è altro che il prodotto del valore assoluto della carica elementare di un singolo elettrone ($e \approx 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C/part}$) per il numero di elettroni in una mole di elettroni, ovvero il numero di Avogadro ($N_A \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ part/mol}$), quindi $F = e \cdot N_A$.

ovvero somma del numero di specie reagenti, prodotti ed inerti rispetto alla reazione (13.3.1)), applicando la Gibbs-Duhem (7.2.19b) e la relazione $N_i = N_{i0} + v_i \zeta$ (11.3.3), si giunge velocemente a:

$$\sum_{i=1}^{n_T} v_i \mu_i = -nFE \quad (13.3.8)$$

La (13.3.8) lega la differenza di potenziale elettrico ai potenziali elettrochimici delle specie partecipanti alla reazione, pesati per i loro coefficienti stechiometrici. In sostanza, la (13.3.8) rappresenta l'equazione di equilibrio elettrochimico, esattamente come la (11.3.10) rappresenta l'equazione di equilibrio chimico.

In modo del tutto analogo a quanto visto al **paragrafo 11.3.1**, i potenziali chimici possono essere espressi in funzione della fugacità di componente $\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})$ una volta definito uno stato standard $\mu_i^\circ(T) = \mu_i(T, P^\circ, \mathbf{x}^\circ)$ con fugacità $\hat{f}_i^\circ(T) = \hat{f}_i(T, P^\circ, \mathbf{x}^\bullet)$:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^\circ(T)} \right) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i(T, P, \mathbf{x})) \quad (13.3.9)$$

dove si è introdotta l'attività della specie i -esima a_i secondo la (11.4.6). Sostituendo la (13.3.9) nella (13.3.8) e snellendo la notazione, si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{n_T} v_i \mu_i^\circ + RT \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{v_i} \right) = -nFE \quad (13.3.10)$$

Introducendo quindi l'operatore Δ_r come nella (11.4.2), si giunge a:

$$E = \frac{-\Delta_r g^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{v_i} \right) \quad (13.3.11)$$

Il primo termine a destra della (13.3.11), relativo alla differenza di energia libera standard di reazione, è definito essere pari ad E° , ovvero alla differenza di potenziale in condizioni standard:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r g^\circ(T)}{nF}$$

(13.3.12)

Tale E° è l'equivalente della $K_{eq}(T)$ definita nella (11.4.7). Il secondo termine nella (13.3.11), che contiene i prodotti di attività delle specie coinvolte, è l'equivalente della K_a definita nella (11.4.8).

Si giunge così all'**equazione di Nernst**, esplicitata come segue nella (13.3.13a) con la convenzione usuale per le reazioni chimiche e, nella (13.3.13b), nella versione comunemente riportata nei testi di elettrochimica di base, ovvero ponendo in evidenza la produttoria delle

attività dei prodotti (ridotti) al numeratore e la produttoria delle attività dei reagenti (ossidati) al denominatore:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{\nu_i} \right) \quad (13.3.13a)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_R} a_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} a_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.3.13b)$$

Le (13.3.13a) e (13.3.13b) sono, ovviamente, la stessa equazione. Si fa notare che spesso, nei testi di elettrochimica, la (13.3.13b) si presenta con le attività invertite a numeratore e denominatore a seguito dell'inversione del segno, da $-$ a $+$, a fronte del logaritmo. Si preferisce mantenere la versione col segno $-$ in quanto la produttoria delle attività risulta esattamente pari alla K_a già incontrata nel **Capitolo 11**.

L'equazione di Nernst (13.3.13) mostra in modo esplicito la relazione di equilibrio che intercorre tra la differenza di potenziale E tra elettrodo ed elettrolita, le attività a_i (e, di conseguenza, le frazioni molari e le concentrazioni) delle specie chimiche coinvolte e la differenza di potenziale in condizioni standard E° . A tutti gli effetti, l'equazione di Nernst è la legge che regola l'equilibrio termodinamico di una reazione elettrochimica. Come già espresso in precedenza, sebbene la derivazione della (13.3.13) sia stata condotta considerando specie chimiche unicamente presenti nella fase elettrolitica, la (13.3.13) ha validità del tutto generale e si può applicare anche qualora le specie reagenti si trovino in fasi diverse, tra cui l'elettrodo stesso (a patto che la reazione risponda alla definizione di reazione elettrochimica come data al **paragrafo 13.1**).

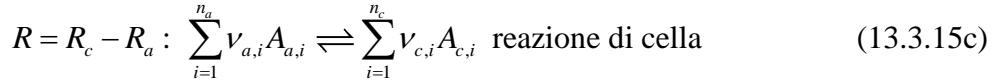
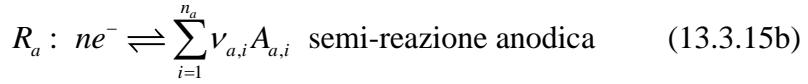
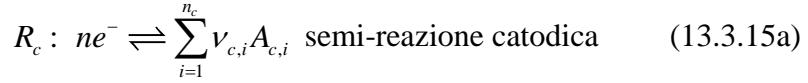
13.3.3 Il potenziale di cella

Quanto derivato nella sezione precedente si riferisce da una semi-reazione elettrochimica che avviene ad un singolo elettrodo. Sebbene si possa descrivere tale equilibrio attraverso l'equazione di Nernst (13.3.13), una simile semi-reazione a sé stante non potrebbe procedere allo stazionario in quanto il passaggio di elettroni dall'elettrodo alla soluzione elettrolitica creerebbe un continuo accumulo di cariche elettriche che si opporrebbe al trasferimento di carica. Per mantenere un flusso di corrente bisogna accoppiare due semi-reazioni: una semi-reazione di riduzione ad un elettrodo, chiamato catodo, ed una semi-reazione di ossidazione ad un secondo elettrodo, chiamato anodo. Inoltre, tra i due elettrodi, le cariche debbono aver possibilità di fluire tra i rispettivi elettroliti attraverso o l'utilizzo dello stesso elettrolita, o utilizzando un ponte salino, oppure utilizzando una membrana permeabile solo a certe specie cariche interposta tra le due soluzioni elettrolitiche. Un accoppiamento di elettrodi così fatto si chiama *cella elettrochimica* ed è alle base delle pile, batterie ricaricabili e delle celle a combustibile.

A seguito dell'accoppiamento di due semi-reazioni, è di interesse calcolare il *potenziale di cella* ΔE , ovvero la differenza di potenziale elettrico di equilibrio tra catodo ed anodo a circuito aperto:

$$\Delta E = \phi_{ed,c} - \phi_{ed,a} \quad (13.3.14)$$

Si considerino due generiche semi-reazioni, R_c al catodo e R_a all'anodo, che condividono la stessa soluzione elettrolitica e combinate in modo da fornire la reazione di cella globale R :



Si fa notare che la semi-reazione anodica è stata scritta, seguendo la convenzione adottata, nel verso nella riduzione nella (13.3.15b), tuttavia è supposta avvenire nel verso opposto (di ossidazione) nella reazione globale di cella (13.3.15c). Si fa notare, inoltre, che i coefficienti stechiometrici di ogni semi-reazione possono sempre essere moltiplicati per un opportuno fattore numerico⁹ tale che si scambino n elettroni sia nella reazione R_c che nella R_a .

Utilizzando l'equazione di Nernst (13.3.13a) e la definizione di differenza di potenziale (13.2.1):

$$E_c = \phi_{ed,c} - \phi_{ey} = E_c^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_c} a_{c,i}^{v_{c,i}} \right) \quad (13.3.16a)$$

$$E_a = \phi_{ed,a} - \phi_{ey} = E_a^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_a} a_{a,i}^{v_{a,i}} \right) \quad (13.3.16b)$$

Come è già evidente dal fatto che la reazione di cella R sia la differenza tra R_c e R_a come nella (13.3.15c), si verifica semplicemente che la differenza di potenziale di cella ΔE definita nella (13.3.14) sia banalmente pari a:

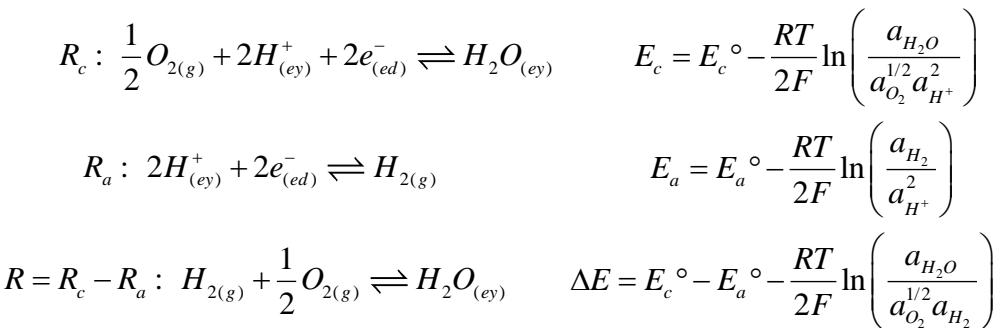
$$\boxed{\Delta E = E_c - E_a} \quad (13.3.17)$$

esplicitabile come:

⁹ Si fa notare che tale fattore numerico è del tutto ininfluente rispetto al valore assunto dal potenziale di cella nelle equazioni a seguire. In particolare, data una semi-reazione che scambia n elettroni, moltiplicare tale semi-reazione α volte, tale da scambiare αn elettroni e αv_i specie chimiche, non cambierà: 1) il valore di E° secondo la (13.3.12), in quanto lo stesso fattore α va a moltiplicare sia il $\Delta_r g^\circ$ (riferito quindi a αn elettroni piuttosto che a n elettroni) a numeratore che il numero di elettroni a denominatore; 2) i risultati nella seguente (13.3.16), in quanto, per le proprietà dei logaritmi, il fattore α può essere eliso sia dal fattore pre-logaritmico $RT/(nF)$ che dagli esponenti delle attività dentro la funzione logaritmo.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_c} a_{c,i}^{v_{c,i}}}{\prod_{i=1}^{n_a} a_{a,i}^{v_{a,i}}} \right) \quad (13.3.18)$$

in cui si ricorda che i coefficienti stechiometrici delle semi-reazioni sono sia positivi che negativi, quindi vanno a numeratore e denominatore entro il logaritmo rispettivamente tutti i prodotti ed i reagenti della reazione di cella (13.3.15c). Il seguente esempio chiarirà il concetto:



Avendo selezionato le semi-reazioni R_c e R_a del tutto arbitrariamente, la (13.3.18) può fornire $\Delta E \geq 0$ o $\Delta E \leq 0$. In particolare:

- $\Delta E \geq 0$: la reazione di cella avviene spontaneamente nel verso considerato, producendo lavoro elettrico in uscita dal sistema;
- $\Delta E \leq 0$: la reazione di cella ipotizzata avverrebbe spontaneamente nel verso opposto (ovvero avviene la reazione $-R$); quindi, affinché la reazione R avvenga nel verso desiderato, bisogna fornire lavoro elettrico al sistema.

Il primo caso è quello delle pile (celle galvaniche), il secondo quello dell'elettrolisi (celle elettrolitiche). Le considerazioni sul segno di ΔE sono concettualmente analoghe (ma con segno invertito) a quanto visto nel **paragrafo 11.7** riguardo al segno di $dG_{T,P}/d\zeta$ per una generica reazione: se negativo la reazione considerata avanza da reagenti a prodotti ($\zeta > 0$), se positivo la reazione considerata arretra da prodotti a reagenti ($\zeta < 0$). Infine, il caso $\Delta E = 0$ rappresenta la condizione di equilibrio.

Concludiamo con il seguente inciso. Nei testi di elettrochimica l'equazione di Nernst, dimostrata nella sezione precedente per una semi-reazione, è solitamente introdotta per una cella completa, ponendo $E = \Delta E$, ovvero considerando il $\Delta\phi$ agli elettrodi. In tal caso, l'intera cella è considerata pari al sistema termodinamico chiuso in esame e gli elettrodi rappresentano l'ovvio mezzo attraverso cui il sistema scambia lavoro elettrico con l'esterno. Sebbene ciò sia intuitivo, in questo testo abbiamo preferito derivare il potenziale di cella a partire dalle semi-reazioni per evidenziare che l'equazione di Nernst vale anche per le singole semi-reazioni (ovvero, non solo per una cella completa) e che, piuttosto, il potenziale di cella possa essere ottenuto dalla modularità delle semi-reazioni (sebbene con qualche accorgimento formale come trattato nel prossimo paragrafo).

13.4 Il potenziale elettrico standard

13.4.1 Il potenziale di riduzione

Nei precedenti capitoli è stata introdotta l'equazione di Nernst, prima per una singola semi-reazione e poi per una cella completa. In particolare, nel primo caso, ovvero di una semi-reazione a sé stante, abbiamo visto nella (13.3.12) come la differenza di potenziale in condizioni standard E° sia in relazione con il $\Delta_r g^\circ$ della semi-reazione. Questo fa intuire che E° possa essere direttamente ricavabile dai dati termodinamici di reazione, ovvero dalla conoscenza dei μ_i° delle singole specie. Per quanto ciò sia teoricamente vero, questa procedura ha, in generale, dei limiti sperimentalmente che la rendono praticamente impercorribile. Cerchiamo di delinearne il perché e di ovviare con una pratica soluzione al problema.

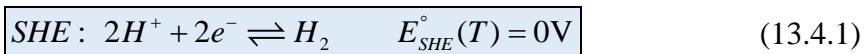
Per prima cosa, si può facilmente notare che qualunque reazione elettrochimica prevede la presenza di almeno una specie chimica i elettricamente carica (ad esempio, $H_{(aq)}^+$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Li_{(ey)}^+$). È ovvio che tali specie chimiche non esistono come specie pure a sé stanti, ovvero non esiste una fase α termodinamicamente stabile che contenga tale specie carica i con $x_i = 1$. Ad esempio, se prendiamo lo ione Fe^{2+} in fase acquosa, questo sarà accompagnato da un anione (es., Cl^- , SO_4^{2-} , ecc.) tale che non si può prendere una mole di ioni Fe^{2+} a sé stanti senza la rispettiva controparte ionica che garantisca l'elettroneutralità della fase. Questo fa sì che la scelta dello stato standard più "semplice" per la valutazione di μ_i° , ovvero x^\bullet tale che $x_i = 1$ (componente puro), non sia praticabile. All'atto pratico, questo significa che non è fattivamente possibile misurare μ_i° in termini di g_i° del componente puro, il quale è misurabile (o derivabile) a partire dalle proprietà calorimetriche e volumetriche del componente puro. Di conseguenza, bisogna utilizzare come stato standard l'estrapolazione a $x_i = 1$ delle proprietà a T , P° nel limite diluito attraverso la costante di Henry $k_{i,m}$ che, tuttavia, dipendono dalla miscela considerata e non solo dal componente i -esimo (si rivedano i **paragrafi 8.6.5 e 11.6**). All'atto pratico, questo complica la determinazione dello stato standard e, di conseguenza, la determinazione diretta di E° dai dati TD di reazione attraverso la (13.3.12).

Si può quindi pensare di misurare sperimentalmente E° attraverso la sua definizione (13.2.1), ovvero misurando la differenza di potenziale elettrico $\phi_{ed} - \phi_{ey}$ tra elettrodo ed elettrolita. Sfortunatamente, questa differenza di potenziale non è rigorosamente misurabile in quanto, sperimentalmente, solo la differenza di potenziale elettrico tra due conduttori elettronici è misurabile¹⁰. Quindi, se da un lato si può misurare ϕ_{ed} , dall'altro non è possibile misurare ϕ_{ey} visto che si dovrebbe introdurre un conduttore elettronico di misura all'interno dell'elettrolita, il che creerebbe un'ulteriore interfaccia elettrolita/elettrodo di misura che genererebbe una propria differenza di potenziale elettrico, rendendo così la misura di ϕ_{ey} e di $\phi_{ed} - \phi_{ey}$ della semi-reazione voluta del tutto infattibile.

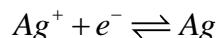
Si può uscire da questa impasse utilizzando quanto visto al **paragrafo 13.3.3**, ovvero sfruttando il potenziale di cella: data una semi-reazione di cui vogliamo misurare E° , possiamo accoppiare tale elettrodo ad un *elettrodo di riferimento* e misurare con un voltmetro la differenza di potenziale ΔE° tra i due elettrodi. In questo modo, la differenza di potenziale E° della semi-reazione considerata non sarà l'effettiva differenza $\phi_{ed}^\circ - \phi_{ey}^\circ$, bensì la differenza di potenziale tra l'elettrodo considerato e l'elettrodo di riferimento ($\phi_{ed}^\circ - \phi_{ed,ref}^\circ$), che è del tutto misurabile.

¹⁰ Si pensi a come è costruito un voltmetro: tale dispositivo prevede due terminali di misura che sono normalmente metallici, ovvero sono conduttori elettronici.

L'elettrodo di riferimento considerato in elettrochimica è l'*elettrodo ad idrogeno standard* (in inglese, standard hydrogen electrode o normal hydrogen electrode, SHE o NHE), costituito da un elettrodo di Pt presso cui si fa gorgogliare H₂ ad 1 bar (quindi, con attività unitaria $a_{H_2} = 1$) in contatto con una soluzione elettrolitica contenente ioni H⁺ ad attività unitaria $a_{H^+} = 1^{11}$. Quindi, per definizione, la seguente reazione elettrochimica è presa come riferimento standard ed ha potenziale elettrico standard pari a 0 ad ogni temperatura:



Se, ad esempio, prendiamo la seguente semireazione di riduzione:



di cui vogliamo determinare E° , basterà costruire una cella con, da un lato, un catodo di argento metallico (che ha attività unitaria, a meno del fattore di Poynting, del tutto trascurabile) in una soluzione contenente ioni Ag⁺ ad attività unitaria¹², dall'altro un anodo costituito dallo SHE. Misurando la differenza di potenziale tra catodo di argento ed anodo di platino, ovvero la differenza $\phi_{ed,Ag} - \phi_{ed,Pt} = \Delta E^\circ = E^\circ - E^\circ_{\text{SHE}}$, dato che $E^\circ_{\text{SHE}} = 0$ per riferimento, ciò che otteniamo è il valore di E° della semi-reazione di riduzione dell'argento rispetto allo SHE, pari a 0.7991 V nel caso specifico. Attraverso questa procedura abbiamo misurato il *potenziale standard di riduzione* della semi-reazione in esame. Ciò è applicabile a tutte le semi-reazioni di interesse, di cui una lista piuttosto rappresentativa è riportata nell'**Appendice 13.A** a fine capitolo.

In sintesi, ciò che è sperimentalmente misurato per una generica semi-reazione e riportato nelle tabelle elettrochimiche come E° è il *potenziale standard di riduzione*. Il potenziale standard di riduzione non rappresenta la differenza di potenziale elettrico esistente tra elettrodo ed elettrolita per la semi-reazione in esame (che non è misurabile), bensì la differenza di potenziale tra l'elettrodo di tale semi-reazione e l'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno SHE (che è misurabile).

Questa sottile differenza di definizioni non pregiudica il significato e l'utilizzo pratico dei potenziali standard di riduzione e dell'equazione di Nernst. Tant'è che si utilizza lo stesso simbolo E° sia per i potenziali standard di riduzione appena definiti che per la differenza di potenziale elettrico standard utilizzati nelle (13.3.12), (13.3.13) e (13.3.18): all'atto pratico non vi è alcuna differenza. Ricollegandosi a quanto fatto nel **paragrafo 11.5** ed alla relativa terminologia, aver definito la differenza di potenziale dell'elettrodo SHE pari a 0 ad ogni temperatura, equivale a dire che la reazione di formazione standard di H⁺_(aq) ed e⁻_(Pt) da idrogeno gassoso secondo la (13.4.1)¹³ ha un $\Delta_r g_f^\circ_{\text{SHE}}$ pari a 0 (avendo sfruttato la (13.3.12)). In buona sostanza, come per le reazioni che coinvolgono specie neutre si è fissato come riferimento un'energia libera di formazione nulla per gli elementi puri nello stato di aggregazione stabile standard per ogni temperatura, allo stesso modo per le specie cariche (in fase acquosa) si è

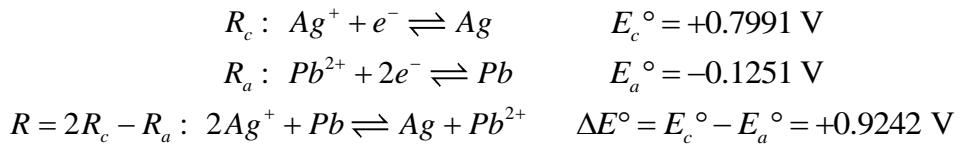
¹¹ Si noti che un elettrodo ad idrogeno standard è un dispositivo ideale. Tuttavia, un elettrodo a idrogeno reale può approssimare tale modello ideale e le sue proprietà possono essere misurate ed estrapolate.

¹² Come visto per lo SHE, anche in questo caso possiamo utilizzare una soluzione reale contenente Ag⁺ ad una concentrazione nota, eventualmente diluita (ergo con $a_{Ag^+} \neq 1$), misurare la differenza di potenziale ΔE tra tale elettrodo e lo SHE, quindi estrapolare il comportamento della soluzione reale fino ad attività unitaria di Ag⁺ utilizzando l'equazione di Nernst (13.3.18) per correggere il rapporto di attività, ricavando così ΔE° .

¹³ O, meglio, la sua reazione inversa, invertendo reagenti e prodotti.

utilizzato lo SHE per definire un'energia libera di formazione nulla per $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ ed $\text{e}^{-}_{(\text{Pt})}$ secondo la (13.4.1).

Esattamente come fatto nel **paragrafo 13.3.3**, si possono quindi prendere dalla tabella in **Appendice 13.A** due generiche semireazioni, come le seguenti:



combinandole per ricavare la reazione di cella globale e la differenza di potenziali standard di riduzione: tale ΔE° è la differenza di potenziale standard tra i due elettrodi, il fatto di aver utilizzato i potenziali standard di riduzione (rispetto a SHE) non fa cambiare la differenza di potenziale che possiamo misurare tra i due elettrodi.

13.4.2 Il potenziale formale

L'equazione di Nernst (13.3.13) e (13.3.18), come peraltro tutte le relazioni di equilibrio chimico, richiede l'utilizzo delle attività delle specie reagenti. Tuttavia, spesso i coefficienti di attività sono ignoti, in particolar modo per le soluzioni elettrolitiche, in cui ci sono forti interazioni tra gli ioni anche in soluzioni relativamente diluite tali da creare significative deviazioni dall'idealità¹⁴. Un artificio per eliminare la necessità dei coefficienti di attività è l'utilizzo dei cosiddetti *potenziali formali*, indicati con E°' . Il potenziale formale è il potenziale di riduzione misurato (rispetto a SHE) della generica semi-reazione (13.3.1) quando:

- le concentrazioni delle specie ossidate e ridotte sono tali che il loro rapporto $\prod c_{R_i}^{\nu_i} / \prod c_{O_i}^{|\nu_i|}$ sia pari ad uno;
- le altre sostanze, come ad esempio i componenti miscellanei della soluzione elettrolitica, sono presenti alle concentrazioni di interesse.

In questo modo, la misura del potenziale formale incorpora il potenziale di riduzione standard della semi-reazione in oggetto e vari coefficienti di attività, come segue:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_R} a_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} a_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_R} (\gamma_{R_i}^C c_{R_i})^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} (\gamma_{O_i}^C c_{O_i})^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.4.2a)$$

$$E^\circ' = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_R} \gamma_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} \gamma_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.4.2b)$$

¹⁴ Questo aspetto fu ispiratore per delineare la teoria di Debye-Hückel che lega il coefficiente di attività ionico medio di un elettrolita alla sua forza ionica (ovvero, alla concentrazione). Questa teoria non è trattata in questo testo. Per un'introduzione sommaria, si rimanda alla pagina Wikipedia: https://it.wikipedia.org/wiki/Teoria_di_Debye-Hückel.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_R} c_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} c_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.4.2c)$$

Si noti che si è utilizzata la definizione di attività basata sulle concentrazioni molari c_i :

$$a_i = \gamma_i^C c_i \quad (13.4.3)$$

come molto spesso si usa in elettrochimica e, in genere, nella chimica delle reazioni in fase acquosa. In tal caso, lo stato standard si riferisce a una concentrazione molare $c^\circ = 1 \text{ mol/l}$ ed il coefficiente di attività è anch'esso basato sulle concentrazioni molari (quindi è diverso dal coefficiente γ_i definito nei capitoli precedenti in funzione della frazione molare).

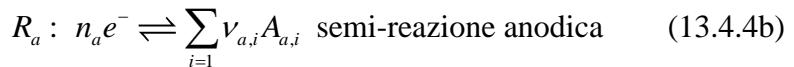
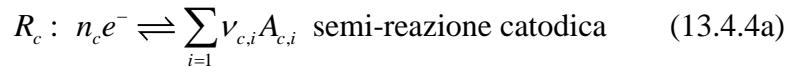
Il potenziale formale E° nella (13.4.2b) è pari al potenziale standard di riduzione E° a meno di un fattore che dipende dai coefficienti di attività, ovvero dalla non-idealità del sistema nelle specifiche condizioni di misura. Ciò significa che il potenziale formale E° varia da mezzo a mezzo. Ad esempio, il potenziale formale della semi-reazione $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ è pari a 0.70 V in una soluzione 1 mol/l di HCl, 0.53 V in una soluzione 10 mol/l di HCl e 0.735 V in una soluzione 1 mol/l di HClO_4 : le diverse specie chimiche facenti parte della soluzione elettrolitica e le diverse concentrazioni delle stesse influenzano il rapporto dei coefficienti di attività di Fe^{3+} e Fe^{2+} , influenzando così il valore del potenziale formale.

I potenziali formali hanno utilità pratica ammesso che siano relativi alle condizioni specifiche per le quali si vuole determinare il potenziale di riduzione E . Inoltre, i potenziali di riduzione standard E° sono effettivamente determinati dalla misura dei potenziali formali a diverse concentrazioni, estrapolando poi le concentrazioni a zero dove i coefficienti di attività sono unitari.

13.4.3 ΔE^\bullet e K_{eq}

Per una cella elettrolitica completa, ovvero per una reazione redox completa, composta da una semi-reazione catodica ed una semi-reazione anodica, è possibile determinare la costante di equilibrio K_{eq} a partire dalla differenza di potenziali standard di riduzione ΔE° .

Si prendano le due seguenti semi-reazioni generiche:



che scambiano con i rispettivi elettrodi, rispettivamente, n_c ed n_a elettroni¹⁵. Per tali semi-reazioni sono determinabili i potenziali standard di riduzione E_c° ed E_a° . Vista la loro

¹⁵ Al paragrafo 13.3.3 si sono uniformati i coefficienti stechiometrici attraverso fattori moltiplicativi in modo che entrambe le semi-reazioni scambiassero lo stesso numero n di elettroni, riportando in una nota che tali fattori moltiplicativi non

definizione come differenza di potenziale rispetto a SHE (**paragrafo 13.4.1**), utilizzando la (13.3.12) possiamo ricavare i $\Delta_r g^\circ$ delle semi-reazioni rispetto a SHE (ovvero, delle semi-reazioni di riduzione rispetto all'ossidazione dell'elettrodo ad idrogeno standard), ovvero:

$$E_c^\circ = -\frac{\Delta_r g_{c,SHE}^\circ}{n_c F} \quad (13.4.5a)$$

$$E_a^\circ = -\frac{\Delta_r g_{a,SHE}^\circ}{n_a F} \quad (13.4.5b)$$

La reazione redox di cella completa si ottiene moltiplicando R_c per n_a e R_a per n_c in modo che vengano scambiati $n = n_c \cdot n_a$ elettroni totali (oppure si potrebbe usare il minimo comune multiplo tra n_c ed n_a):

$$R = n_a R_c - n_c R_a : \sum_{i=1}^{n_a} n_c v_{a,i} A_{a,i} \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n_c} n_a v_{c,i} A_{c,i} \text{ redox globale} \quad (13.4.6a)$$

$$n = n_c \cdot n_a \quad (13.4.6b)$$

A tale reazione globale si associa un $\Delta_r g^\circ$ che, a sua volta, permette di determinare la costante di equilibrio come visto nella (11.5.1):

$$\Delta_r g^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (13.4.7)$$

Come noto dal **Capitolo 11**, il $\Delta_r g^\circ$ della reazione redox globale è determinato attraverso l'additività delle reazioni R_c e R_a , quindi attraverso l'additività di $\Delta_r g_c^\circ$ e $\Delta_r g_a^\circ$ pesati per gli stessi fattori moltiplicativi espressi nella (13.4.6a), ovvero:

$$\Delta_r g^\circ = n_a \Delta_r g_{c,SHE}^\circ - n_c \Delta_r g_{a,SHE}^\circ \quad (13.4.8)$$

Il riferimento a SHE in sostanza si elide per la reazione globale, esattamente come si perdeva il riferimento alle reazioni standard di formazione per le reazioni trattate nel **Capitolo 11**.

Sostituendo le (13.4.5) nella (13.4.8) e richiamando la (13.4.6b) si ottiene:

$$\Delta_r g^\circ = -nF(E_c^\circ - E_a^\circ) = -nF\Delta E^\circ \quad (13.4.9)$$

che non è altro che la (13.3.12) espressa per la redox globale. Uguagliando tra loro la (13.4.7) e la (13.4.9) si ottiene:

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

(13.4.10)

influenzavano il risultato. In questo paragrafo, si mostra tutto ciò nel dettaglio, così da avere due trattazioni del tutto equivalenti con due approcci leggermente diversi: si spera così di essere il più esaustivo possibile.

Questa è la relazione che lega la costante di equilibrio di una cella completa (ovvero di una redox completa) alla differenza di potenziali standard di riduzione delle due semi-reazioni che la compongono. Ciò permette di calcolare la costante di equilibrio di molte reazioni di ossido-riduzione a partire da misure elettrochimiche¹⁶, che molto spesso si rivelano più accurate rispetto alle misure calorimetriche, specialmente per valori di K_{eq} molto alti o molto bassi.

13.4.4 ΔE° e T

La differenza di potenziali standard di riduzione ΔE° , per definizione, dipende solo dalla temperatura, rinforzando così il parallelismo con la K_{eq} già visto al precedente paragrafo. In particolare, replicando quanto visto al **paragrafo 11.5**, possiamo esplicitare la dipendenza di ΔE° da T in funzione del $\Delta_r h^\circ$ nel caso in cui lo stato di aggregazione delle specie partecipanti alla redox non cambi nell'intervallo di temperatura considerato.

Partendo dalla (13.3.12) possiamo scrivere¹⁷:

$$\frac{-\Delta_r g^\circ(T)}{RT} = \frac{nF\Delta E^\circ(T)}{RT} \quad (13.4.11)$$

Dalla (11.5.3b) ricordiamo che:

$$\frac{-d(\Delta_r g^\circ / RT)}{dT} = \frac{\Delta_r h^\circ}{RT^2} \quad (13.4.12)$$

che non è altro che l'*equazione di Van't Hoff* già vista in precedenza, espressione di $d \ln K_{eq} / dT$,

Per semplice sostituzione della (13.4.11) nella (13.4.12) e dopo qualche derivazione aggiuntiva si giunge alle relazioni:

$$\frac{d(\Delta E^\circ / T)}{dT} = \frac{\Delta_r h^\circ}{nFT^2} \quad (13.4.13a)$$

$$\frac{d\Delta E^\circ}{dT} = \left(\frac{\Delta_r h^\circ}{nF} + \Delta E^\circ \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (13.4.13b)$$

dove $\Delta_r h^\circ$ e ΔE° sono entrambe funzioni di T , ovvero $\Delta_r h^\circ(T)$ e $\Delta E^\circ(T)$. La (13.4.13a) esprime come $\Delta E^\circ / T$ varia con T , che è il parallelo dell'equazione di Van't Hoff, mentre la (13.4.13b) esprime, in modo più pratico, come ΔE° varia con T .

In base all'eso/endotermicità della reazione ed al segno di ΔE° si possono fare le seguenti affermazioni:

¹⁶ Si noti che alcune redox complete prevedono solo reagenti e prodotti neutri (come l'esempio al **paragrafo 13.3.3**), per le quali il K_{eq} è ricavabile dal $\Delta_r g^\circ$, ovvero dalle energie di formazione e dai dati calorimetrici delle specie (pure). In tal caso, la determinazione di K_{eq} per via calorimetrica (dal $\Delta_r g^\circ$) e per via elettrochimica (dal ΔE°) debbono necessariamente coincidere.

¹⁷ La (13.3.12) riportava E° anziché ΔE° . Questo non è un problema per la presente trattazione in quanto, come espresso al **paragrafo 13.4.1**, E° non è altro che il ΔE° di una cella avente la semi-reazione catodica in esame contro il SHE come anodo.

- per $\Delta_r h^\circ > 0$ (reazione endotermica):
 - se $\Delta E^\circ > 0 \Rightarrow d\Delta E^\circ / dT > 0$ ovvero ΔE° aumenta con la temperatura;
 - se $\Delta E^\circ < 0 \Rightarrow$ nulla si può dire sul segno di $d\Delta E^\circ / dT$ a partire da $\Delta_r h^\circ$, ΔE° può sia aumentare che diminuire con T a seconda del segno di $\Delta_r h^\circ / (nF) + \Delta E^\circ$;
- per $\Delta_r h^\circ < 0$ (reazione esotermica):
 - se $\Delta E^\circ > 0 \Rightarrow$ nulla si può dire sul segno di $d\Delta E^\circ / dT$ a partire da $\Delta_r h^\circ$, ΔE° può sia aumentare che diminuire con T a seconda del segno di $\Delta_r h^\circ / (nF) + \Delta E^\circ$;
 - se $\Delta E^\circ < 0 \Rightarrow d\Delta E^\circ / dT < 0$ ovvero ΔE° diminuisce con la temperatura.

Nella (13.4.13b) si può comunque sfruttare nuovamente la (13.3.12) per relazionare ΔE° e $\Delta_r g^\circ$, ovvero per sostituire $\Delta E^\circ = -\Delta_r g^\circ / (nF)$, ricordando che $\Delta_r g^\circ = \Delta_r h^\circ - T\Delta_r s^\circ$, ottenendo in pochi semplici passaggi:

$$\boxed{\frac{d\Delta E^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r s^\circ}{nF}} \quad (13.4.13c)$$

dove $\Delta_r s^\circ$ è funzione di T , ovvero $\Delta_r s^\circ(T)$. La (13.4.13c) esprime un modo ancora più pratico per determinare come ΔE° varia con T , ovvero attraverso l'entropia di reazione. Facendo un parallelo con l'equazione di Van't Hoff per le reazioni chimiche, mentre la dipendenza della K_{eq} con la temperatura di una reazione chimica dipende dal segno di $\Delta_r h^\circ$, per una *reazione elettrochimica la dipendenza di ΔE° con la temperatura dipende dal segno di $\Delta_r s^\circ$* .

La (13.4.13) pone un netto parallelismo tra le reazioni elettrochimiche e le reazioni più generali analizzate al **Capitolo 11**. L'utilità pratica della (13.4.13) dipende dalla disponibilità del $\Delta_r h^\circ(T)$ e/o del $\Delta_r s^\circ(T)$: se per le reazioni redox complete che prevedono solo reagenti e prodotti neutri la misura sperimentale (e la disponibilità in letteratura) di $\Delta_r h^\circ(T)$ e $\Delta_r s^\circ(T)$ è praticabile, le redox che prevedono specie cariche in soluzione molto spesso presentano scarsità di dati calorimetrici. In questo secondo caso è più probabile trovare tabelle che riportino direttamente ΔE° in funzione di T o, in assenza di dati, è più semplice procedere alla misura sperimentale di $\Delta E^\circ(T)$ piuttosto che la sua deduzione attraverso misure calorimetriche. Proprio a seguito di questa semplicità, la (13.4.13) (in particolare le (13.4.13a) e (13.4.13c)) può essere convenientemente utilizzata per determinare il $\Delta_r h^\circ(T)$ e $\Delta_r s^\circ(T)$ a partire da misure di ΔE° a diverse temperature.

13.4.5 Legge di Hess per reazioni elettrochimiche

Un altro utile strumento che si può derivare dalla trattazione delle reazioni chimiche è la legge di Hess, la quale dice che il $\Delta_r g^\circ$ (ma anche il $\Delta_r h^\circ$ ed il $\Delta_r s^\circ$) di una reazione che è la risultante di una combinazione lineare di altre reazioni si ottiene attraverso la stessa combinazione lineare dei $\Delta_r g_k^\circ$ (ovvero $\Delta_r h_k^\circ$ e $\Delta_r s_k^\circ$, rispettivamente) delle singole reazioni (si veda il **paragrafo 11.14**). In termodinamica elettrochimica ciò può essere sfruttato a nostro vantaggio per ricavare il potenziale standard E° di una semi-reazione a partire dai potenziali standard E_k° noti di altre semi-reazioni.

In termini rigorosi, sia la semi-reazione R ottenibile come combinazione lineare di semi-reazioni R_k attraverso coefficienti α_k , come di seguito:

$$R = \sum_k \alpha_k R_k \quad (13.5.1)$$

Di conseguenza, la legge di Hess permette di affermare che:

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r g_k^\circ \quad (13.5.2)$$

dove vale $\Delta_r g_k^\circ = -n_k F E_k^\circ$ secondo la (13.3.12), i cui numeri di elettroni scambiati n_k ed i potenziali standard E_k° sono considerati noti.

Se la reazione R considerata è anch'essa elettrochimica, tale da scambiare $n = \sum_k n_k$ cariche negative (supposto $n > 0$), sostituendo $\Delta_r g^\circ = -n F E^\circ$ e $\Delta_r g_k^\circ = -n_k F E_k^\circ$ nella (13.5.2) si ottiene:

$$E^\circ = \frac{1}{n} \sum_k \alpha_k n_k E_k^\circ \quad (13.5.3)$$

ottenendo così il potenziale standard E° della reazione R desiderata in funzione di n_k e E_k° noti delle semi-reazioni coinvolte.

A titolo di esempio, si può verificare la validità della (13.5.3) considerando le reazioni $R_1 = Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ e $R_2 = Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, i cui potenziali standard sono in Appendice 13.A a fine capitolo, per comporre la reazione $R = Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+ = R_2 - R_1$, il cui potenziale standard ricavato con la (13.5.3) è in effetti in accordo con il relativo dato riportato in Appendice 13.A.

13.5 Il potenziale elettrochimico

13.5.1 Definizione del potenziale elettrochimico

In presenza di specie mobili dotate di carica z_i , lo stato TD di un sistema (ad esempio, una fase omogenea) non è del tutto caratterizzato dalle sole variabili (T, P, N) , come visto in tutti i precedenti capitoli. In particolare, visto che le cariche elettriche sono soggette alle forze di campo elettrico, lo stato energetico di un sistema monofase dipenderà anche dal potenziale elettrico ϕ che viene “sentito” da tale fase¹⁸. Ciò era pressoché隐含在 nella descrizione intuitiva fatta al **paragrafo 13.3.1** ed è diventato più evidente nella formulazione dell’equazione di Nernst. Può quindi essere comodo incorporare la dipendenza delle funzioni TD da ϕ , includendo così la componente elettrica all’interno di esse.

In particolare, possiamo definire un’energia libera \tilde{G} , chiamata *energia libera elettrochimica* (talvolta chiamata energia libera totale, termine però piuttosto ambiguo), che tenga conto del potenziale elettrico, a questo modo:

¹⁸ All’equilibrio, una fase dotata di specie mobili cariche sottoposta ad un campo elettrico si trova ad un potenziale elettrico ϕ uniforme all’interno del suo bulk. Se così non fosse, le cariche si muoverebbero irreversibilmente all’interno della fase, cosa che non può accadere all’equilibrio. Quindi, all’equilibrio ogni fase è caratterizzata da *un unico valore* di potenziale elettrico ϕ (a meno del doppio strato elettrico alle superfici della fase, che però non interessa le proprietà di bulk qua trattate).

$$\tilde{G}(T, P, N, \phi) = G(T, P, N) + \sum_{i=1}^{n_T} N_i z_i F \phi \quad (13.5.1)$$

dove l'indice i scorre tutte le n_T specie che costituiscono il sistema omogeneo, dotate di carica z_i (positiva, negativa o nulla). L'utilizzo dell'energia libera di Gibbs in tale definizione è piuttosto ovvio (e di comodo) visto il suo diretto legame con il lavoro elettrico a T e P costanti, come visto nella (13.3.4). In particolare, il secondo termine nel lato destro della (13.5.1) è pari all'energia potenziale elettrica delle specie cariche che, come è noto dalla fisica, è pari a $q \cdot \phi$, dove la carica q non è altro che la somma su ogni specie della carica molare di ogni specie ($z_i F$) moltiplicata per il numero di moli (N_i). Si può immediatamente notare che, come l'energia libera di Gibbs G è una funzione a riferimento arbitrario, così lo è l'energia libera elettrochimica \tilde{G} , tanto più che lo stesso potenziale elettrico ϕ è una funzione a riferimento arbitrario (spesso posto pari a 0 V all'infinito in fisica, mentre in elettrochimica il problema del riferimento e della sua misura è stato discusso al **paragrafo 13.4.1**).

Una volta definita tale funzione TD ausiliaria, possiamo immediatamente determinare la sua grandezza parziale molare come definito dalla (7.1.7). In particolare, la grandezza parziale molare dell'energia libera elettrochimica è il *potenziale elettrochimico* $\tilde{\mu}_i$ del componente i -esimo, pari a:

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i, \phi} = \mu_i + z_i F \phi \quad (13.5.2)$$

Come è evidente dalla (13.5.2), il potenziale elettrochimico è una sorta di estensione del potenziale chimico per tener conto dell'energia elettrica. Un'interpretazione fenomenologica della (13.5.2), vista la connessione esistente tra energia libera e lavoro, è la seguente: il potenziale elettrochimico della specie i rappresenta l'energia che bisogna spendere (con segno) per portare una mole della specie carica i dall'infinito¹⁹ fino all'interno della fase considerata a temperatura, pressione, composizione e potenziale elettrico costanti. Risulta così piuttosto chiaro che il lavoro da spendere in tale operazione virtuale sia la somma del lavoro elettrico necessario per spostare una mole della specie i fino all'interfaccia della fase in esame (pari a $z_i F \phi$) più l'energia necessaria per incorporare la specie all'interno della fase per instaurare le interazioni chimiche a corto raggio che la specie i esperisce all'interno della fase stessa (pari al potenziale chimico μ_i). Quindi, il potenziale elettrochimico estende il potenziale chimico per includere gli effetti a lungo raggio derivanti dall'ambiente elettrico circostante. Il potenziale elettrochimico è la grandezza intensiva più importante in elettrochimica, tanto da caratterizzare l'equilibrio elettrochimico (o, meglio, elettro-chimico) quanto la dinamica dei sistemi elettrochimici in termini di cinetica e di leggi di trasporto²⁰.

¹⁹ Questo è il riferimento “fisico” di potenziale elettrico pari a 0 V all'infinito. Ovviamente, preso un altro riferimento per il potenziale elettrico, come un'altra fase (ad es., l'elettrodo dello SHE), il lavoro sarebbe quello relativo all'inserimento di una mole di specie i nella fase considerata a partire da un punto nel vuoto avente lo stesso potenziale elettrico del riferimento scelto.

²⁰ Chi fosse interessato, ammesso che abbia già solide basi di cinetica chimica e fenomeni di trasporto, può cercare in letteratura il legame tra potenziale elettrochimico, cinetica (di Butler-Volmer) e legge di trasporto di Nernst-Planck. Una piacevole trattazione, sebbene incentrata sulle batterie litio-ione, è offerta dall'articolo W. Lai, F. Ciucci, *Mathematical modeling of porous battery electrodes – Revisit of Newman model*, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4369-4377, basato sulla termodinamica di non equilibrio.

Si riassumono qua sotto alcune annotazioni a riguardo del potenziale elettrochimico:

- nel sistema internazionale, l'unità di misura è J/mol, quindi un'energia molare;
- per una specie neutra ($z_i = 0$) il potenziale elettrochimico coincide col potenziale chimico;
- la carica (valenza) z_i della specie è dotata di segno: positivo per specie cariche positivamente (ad es., $z_i = +2$ per Zn^{2+}), negativo per specie cariche negativamente (ad es., $z_i = -2$ per SO_4^{2-});
- il potenziale elettrochimico si comporta come il potenziale chimico nei riguardi del trasferimento di materia tra una fase α ed una fase β contenenti la specie i , in modo analogo al **paragrafo 7.2.1**. In particolare, l'equilibrio elettrochimico è dato da:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (13.5.3)$$

Il trasferimento di fase della specie i da fase α a fase β risulta spontaneo per $\tilde{\mu}_i^\alpha \geq \tilde{\mu}_i^\beta$. Sebbene questo risultato sia ora riportato per analogia col potenziale chimico, nel **paragrafo 13.5.3** ne riporteremo la dimostrazione e l'applicazione pratica.

13.5.2 Equazione di Nernst dai potenziali elettrochimici

Il potenziale elettrochimico ci permette di giungere all'equazione di equilibrio elettrochimico, ovvero l'equazione di Nernst (13.3.13), con un approccio che permette un parallelismo praticamente perfetto con quanto visto al **Capitolo 11** riguardo alle reazioni chimiche. Inoltre, ci permette di fare alcune generalizzazioni ed una piccola correzione che risulterebbero del tutto ostiche seguendo l'approccio classico descritto al **paragrafo 13.3.2**.

Consideriamo un sistema composto da più fasi (α, β e γ , volendo con più fasi $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N$) come in **Figura 13.5.1** al cui interno avviene la reazione elettrochimica tra specie cariche:

$$0 = \sum_{i=1}^{n_T} v_i A_i^{z_i} \quad (13.5.4)$$

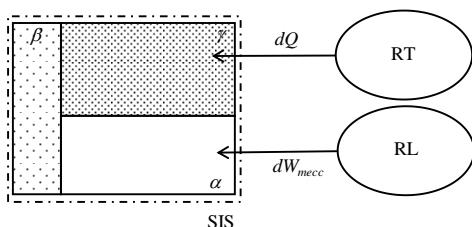


Figura 13.5.1

Si fa notare che le specie cariche risiedono in fasi diverse e, tra di esse, possono anche esserci elettroni. Si noti inoltre che, a differenza della Figura 13.3.1 utilizzata nella trattazione al **paragrafo 13.3.2**, qua il sistema non è soltanto l'elettrolita, bensì è l'intero sistema eterogeneo composto da più fasi. Visto che lo scambio di cariche (ergo di lavoro elettrico) avviene internamente al sistema composito (in particolare, tra le fasi α e β ,

come espliceremo tra poco), assumiamo che il sistema totale non scambi lavoro elettrico con l'esterno ma scambi solo calore e lavoro meccanico.

L'avanzamento della reazione (13.5.4) è caratterizzato dalla sola variabile ζ , il grado di avanzamento, che lega tra loro le moli N_i secondo la consueta relazione $N_i = N_{i0} + v_i \zeta$. In particolare, in condizioni di T, P, ϕ costanti²¹, il grado di avanzamento ζ è la sola variabile TD che rappresenta l'equilibrio (elettrochimico) del sistema. Visti i vincoli di T, P, ϕ costanti, il

²¹ Si è indicato con ϕ il vettore $(\phi_\alpha, \phi_\beta, \dots, \phi_N)$ in quanto ogni fase del sistema è soggetta ad un diverso potenziale elettrico.

principio evolutivo si può esprimere convenientemente attraverso la funzione TD energia libera elettrochimica $\tilde{G}(T, P, N, \phi) = \tilde{G}(\zeta)$ dell'intero sistema composito. L'uso di \tilde{G} al posto di G è giustificato dalla presenza dei potenziali elettrici delle singole fasi, che rende l'uso di \tilde{G} molto conveniente per non dover tener esplicitamente in conto il lavoro elettrico scambiato dalle fasi qualora utilizzassimo G_α , G_β , G_γ . In modo del tutto analogo a quanto visto al **paragrafo 11.3**, il principio evolutivo associato al bilancio di energia sul sistema ci porta alla seguente condizione di equilibrio:

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \zeta} \right)_{T, P, \phi} = 0 \quad (13.5.5)$$

A dire il vero stiamo facendo un po' uno stretching della teoria in quanto al **Capitolo 11** la funzione G era applicata ad una sola fase omogenea e non ad un sistema eterogeneo. Tuttavia, tale stretching è del tutto lecito: si pensi che i risultati del **Capitolo 11**, sebbene ottenuti per reazioni omogenee, valgono anche per reazioni eterogenee, ergo la stessa estensione si può fare qua per le reazioni elettrochimiche.

Essendo \tilde{G} una funzione estensiva che si può scrivere in funzione delle sue grandezze parziali molari, ovvero:

$$\tilde{G} = \sum_{i=1}^{n_T} N_i \tilde{\mu}_i \quad (13.5.6)$$

otteneniamo immediatamente:

$$d\tilde{G} = \sum_{i=1}^{n_T} \tilde{\mu}_i dN_i + \sum_{i=1}^{n_T} N_i d\tilde{\mu}_i \quad (13.5.7)$$

Al contempo, \tilde{G} è anche funzione di T, P, N, ϕ , da cui risulta che:

$$d\tilde{G}(T, P, N, \phi) = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} \right) dP + \sum_{i=1}^{n_T} \tilde{\mu}_i dN_i + \sum_{k=\alpha}^{\gamma} \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \phi_k} \right) d\phi_k \quad (13.5.8)$$

Uguagliando la (13.5.7) con la (13.5.8), nelle condizioni di T, P, ϕ costanti si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{n_T} N_i d\tilde{\mu}_i = 0 \quad \text{a } T, P, \phi \text{ costanti} \quad (13.5.9)$$

Questa è in sostanza un'estensione della Gibbs-Duhem (**paragrafi 7.1 e 7.2.4**) per i sistemi elettrochimici.

A seguito di questo primo risultato, possiamo ricercare il minimo di \tilde{G} rispetto a ζ applicando la (13.5.5) sulla (13.5.6):

$$\frac{d\tilde{G}}{d\zeta} = \sum_{i=1}^{n_T} \tilde{\mu}_i \frac{dN_i}{d\zeta} + \sum_{i=1}^{n_T} N_i \frac{d\tilde{\mu}_i}{d\zeta} = 0 \quad \text{a } T, P, \phi \text{ costanti} \quad (13.5.10)$$

La seconda sommatoria è nulla grazie alla Gibbs-Duhem estesa. Inoltre, vale dalla stechiometria $dN_i/d\zeta = v_i$. Di conseguenza, l'espressione di equilibrio elettrochimico a T, P, ϕ costanti per la singola reazione elettrochimica (13.5.4) risulta pari a:

$$\boxed{\sum_{i=1}^{n_T} v_i \tilde{\mu}_i = 0} \quad (13.5.11)$$

Questa espressione è perfettamente parallela alla (11.3.10) ricavata per le reazioni chimiche, con la sola differenza che i potenziali elettrochimici prendono il posto dei potenziali chimici.

Per giungere ad una versione operativa esplicita della (13.5.11), decomponiamo la reazione (13.5.4) nelle specie presenti nelle fasi α , β e γ .

$$0 = \sum_{i=1}^{n_\alpha} v_{\alpha,i} A_{\alpha,i}^{z_{\alpha,i}} + \sum_{i=1}^{n_\beta} v_{\beta,i} A_{\beta,i}^{z_{\beta,i}} + \sum_{i=1}^{n_\gamma} v_{\gamma,i} A_{\gamma,i} \quad (13.5.12)$$

dove $n_\alpha + n_\beta + n_\gamma = n_T$. In particolare, senza perdere di generalità, identifichiamo l'interfaccia tra le fasi α e β quale unica sede della reazione elettrochimica, ovvero attraverso cui è presente un trasferimento di carica. In questo modo, le specie presenti nella fase γ sono neutre²².

Per l'elettroneutralità della reazione (13.5.12) deve valere:

$$\sum_{i=1}^{n_\beta} v_{\beta,i} z_{\beta,i} = - \sum_{i=1}^{n_\alpha} v_{\alpha,i} z_{\alpha,i} = n \quad (13.5.13)$$

dove si è espresso con $n > 0$ il numero di *cariche negative che passano da β ad α* .

Applicando la (13.5.11) si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} v_{\alpha,i} \tilde{\mu}_{\alpha,i} + \sum_{i=1}^{n_\beta} v_{\beta,i} \tilde{\mu}_{\beta,i} + \sum_{i=1}^{n_\gamma} v_{\gamma,i} \tilde{\mu}_{\gamma,i} = 0 \quad (13.5.14)$$

che può essere ulteriormente decomposta attraverso l'esplicitazione dei potenziali elettrochimici con la (13.5.2) e dei potenziali chimici in funzione delle attività con la (13.3.9):

²² Se così non fosse, non avremmo una sola reazione elettrochimica, ma più di una. Prendiamo il seguente esempio (generalizzabile): $A_{(\alpha)}^+ + B_{(\beta)}^{2-} \rightarrow C_{(\gamma)}^-$. Potremmo immaginare questa reazione come il trasferimento di B^{2-} da β ad α , formando C^- nella fase α : l'interfaccia α/β è così sede di reazione elettrochimica. Per giungere a completezza, C^- dovrebbe poi transitare da α a γ : l'interfaccia α/γ sarebbe così sede di una seconda reazione elettrochimica. Quindi, si tratterebbe di stabilire l'equilibrio di due reazioni elettrochimiche indipendenti, ciascuna col suo grado di avanzamento. Ciò contraddice la nostra assunzione che nel sistema avvenga un'unica reazione elettrochimica. Il caso di due reazioni elettrochimiche in serie è decomponibile in due stadi elementari per i quali vale la trattazione fatta in questo paragrafo.

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} \nu_{\alpha,i} (\mu_{\alpha,i}^\circ + RT \ln a_{\alpha,i} + z_{\alpha,i} F \phi_\alpha) + \sum_{i=1}^{n_\beta} \nu_{\beta,i} (\mu_{\beta,i}^\circ + RT \ln a_{\beta,i} + z_{\beta,i} F \phi_\beta) + \sum_{i=1}^{n_\gamma} \nu_{\gamma,i} (\mu_{\gamma,i}^\circ + RT \ln a_{\gamma,i}) = 0 \quad (13.5.15)$$

Raccogliendo i termini simili si ottiene:

$$\left(\sum_{i=1}^{n_\alpha} \nu_{\alpha,i} z_{\alpha,i} \right) F \phi_\alpha + \left(\sum_{i=1}^{n_\beta} \nu_{\beta,i} z_{\beta,i} \right) F \phi_\beta = - \sum_{i=1}^{n_T} \nu_i \mu_i^\circ - RT \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{\nu_i} \right) \quad (13.5.16)$$

Le sommatorie di valenze tra parentesi possono essere sostituite con $-n$ e n , rispettivamente, attraverso la (13.5.13). Dividendo quindi ambo i membri per nF si giunge così a:

$$\phi_\beta - \phi_\alpha = \frac{- \sum_{i=1}^{n_T} \nu_i \mu_i^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{\nu_i} \right) \quad (13.5.17)$$

che, una volta definito $E = \phi_\beta - \phi_\alpha$ (si noti che le cariche negative vanno da β ad α), ed introdotta la definizione di E° secondo la (13.3.12), porta all'equazione di Nernst già vista nella (13.3.13a):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_T} a_i^{\nu_i} \right)$$

Sebbene questo approccio paia più lungo, in realtà risulta operativamente più pratico ed è perfettamente parallelo a quanto si può fare per le reazioni chimiche. In pratica, basta utilizzare la (13.5.11) ed esplicitare i potenziali elettrochimici, il resto è semplice algebra. Inoltre, ci permette di giungere agevolmente all'equazione di Nernst anche nei casi in cui le specie siano presenti in più fasi (si ricordi l'ipotesi fatta al **paragrafo 13.3.2**, ove tutte le specie nella (13.3.1) erano supposte nella fase elettrolitica: la (13.5.11) è una chiara generalizzazione). Per finire, rispetto alla derivazione classica, con questo approccio non c'è ambiguità nel definire le fasi elettrodo ($ed = \beta$) ed elettrolita ($ey = \alpha$) anche quando non sono presenti elettroni e metalli, di modo che non c'è possibilità di sbagliare i segni della convenzione di E secondo la (13.2.1).

Per consolidare la procedura (ed aprire un utile inciso sul potenziale chimico degli elettroni), riportiamo l'applicazione alla semi-reazione:



Immediatamente si nota che le cariche negative (gli elettroni) passano dalla fase ed , che sarà la fase β , alla fase ey , che sarà la fase α ; la fase g rappresenta la fase γ . Secondo la (13.5.13),

visto che $\nu_{\beta,i} = -2$ e $z_{\beta,i} = -1$, vale $n = 2$. Applicando quindi la (13.5.11) e seguenti si ottiene, per passaggi:

$$\tilde{\mu}_{H_2} - \left(2\tilde{\mu}_{H^+} + 2\tilde{\mu}_{e^-} \right) = 0 \quad (13.5.19a)$$

$$\mu_{H_2}^\circ + RT \ln a_{H_2} - \left(2\mu_{H^+}^\circ + 2RT \ln a_{H^+} + 2F\phi_{ey} + 2\mu_{e^-}^\circ - 2F\phi_{ed} \right) = 0 \quad (13.5.19b)$$

dove si è assunto che il potenziale chimico degli elettroni sia pari al potenziale chimico standard degli stessi:

$$\boxed{\mu_{e^-} \approx \mu_{e^-}^\circ} \quad (13.5.20)$$

ciò perché la concentrazione di elettroni in un conduttore metallico è pressoché costante e non varia con il potenziale elettrico, di conseguenza si può assumere attività a_{e^-} unitaria.

Dopo facili passaggi algebrici, la (13.5.19b) restituisce:

$$\phi_{ed} - \phi_{ey} = \frac{-\left(\mu_{H_2}^\circ - 2\mu_{H^+}^\circ - 2\mu_{e^-}^\circ\right)}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \right) \quad (13.5.21)$$

che è l'equazione di Nernst che otterremmo applicando la (13.3.13a). Con una sola differenza: il potenziale chimico standard degli elettroni $\mu_{e^-}^\circ$ è entrato all'interno di $\Delta_r g^\circ$, ovvero di E° , mentre nel **paragrafo 13.3.2** tale termine non compariva. Quale tra la classica (13.3.13a) e la (13.5.21) è corretta?

Tecnicamente, è maggiormente corretta la (13.5.21) ottenuta dal bilancio di potenziali elettrochimici essendo gli elettroni una specie chimica carica, seppure una specie particolare (molto mobile e leggera, ma potenzialmente capace di interferire con le energie di interazione chimica tra le specie). Ciò significa che il termine $\mu_{e^-}^\circ$ avrebbe dovuto esser considerato anche nella (13.3.13a), in particolare al momento del calcolo del lavoro elettrico W_{el} compiuto sul sistema. Questo perché avremmo dovuto considerare anche l'energia chimica necessaria per spostare un elettrone dal suo intorno chimico nella fase *ed* all'intorno chimico della fase *ey* (si ripensi all'interpretazione fenomenologica data al paragrafo precedente). In sostanza, nella derivazione classica della (13.3.13a) si è considerato $\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^\circ = 0$, ovvero $\partial G_{ed} / \partial N_{e^-} = 0$, che significa che possiamo mettere all'interno di un elettrodo metallico tanti elettroni quanti vogliamo senza cambiare l'energia libera di Gibbs dell'elettrodo: questa è un'idealizzazione dell'elettrone come specie portatrice di carica ma senza essere portatrice di interazioni chimiche.

Tuttavia, all'atto pratico tutta la disquisizione sulla liceità o meno di $\mu_{e^-}^\circ$ non conta molto: nella pratica $\mu_{e^-}^\circ$ è una costante che dipende solo dal metallo utilizzato come elettrodo. Tale costante è implicitamente contenuta in E° inteso come potenziale standard di riduzione (vedi **paragrafo 13.4.1**) al momento della sua misura rispetto allo SHE. Quindi, all'atto pratico, la classica (13.3.13a) e la corretta (13.5.21) risultano del tutto identiche ed indistinguibili una volta che E° è misurato rispetto allo SHE.

13.5.3 Potenziale Galvani e potenziale Donnan

Il trasferimento di una specie carica da una fase all'altra (quindi, trasferimento di materia e carica) può essere convenientemente descritto attraverso il potenziale elettrochimico in modo analogo a quanto visto al **paragrafo 7.2.1** relativamente al trasferimento di materia (neutra) tra fasi, regolato dal potenziale chimico.

Si consideri una specie i con carica z che può essere presente in due fasi, α e β . Il trasferimento da una fase ad un'altra può essere schematizzato come una reazione chimica, ovvero:



per la quale si può definire un grado di avanzamento ζ tale da poter descrivere le moli di i nelle due fasi come:

$$N_i^\alpha = N_{i0}^\alpha - \zeta \quad N_i^\beta = N_{i0}^\beta + \zeta \quad (13.5.23)$$

Il principio evolutivo per il trasferimento spontaneo della specie da una fase all'altra, in condizioni di T, P, ϕ costanti e senza lavoro elettrico esterno alle due fasi, si esprime attraverso l'energia libera elettrochimica totale del sistema composito in funzione della sola variabile ζ come:

$$\frac{d\tilde{G}}{d\zeta} \leq 0 \quad (13.5.24)$$

In particolare, essendo \tilde{G} una funzione estensiva tale da poter scrivere $\tilde{G} = \tilde{G}^\alpha + \tilde{G}^\beta$, con i seguenti passaggi:

$$\frac{d\tilde{G}^\alpha}{d\zeta} + \frac{d\tilde{G}^\beta}{d\zeta} \leq 0 \Rightarrow \frac{d\tilde{G}^\beta}{dN_i^\alpha} \frac{dN_i^\alpha}{d\zeta} + \frac{d\tilde{G}^\beta}{dN_i^\beta} \frac{dN_i^\beta}{d\zeta} \leq 0 \Rightarrow \tilde{\mu}_i^\alpha \cdot (-1) + \tilde{\mu}_i^\beta \cdot (+1) \leq 0$$

si giunge alla condizione di evoluzione spontanea

$$\boxed{\tilde{\mu}_i^\alpha \geq \tilde{\mu}_i^\beta} \quad (13.5.25)$$

che è del tutto parallela alla (7.2.10) trovata per il trasferimento di materia (neutra). Quindi, una specie carica, in condizioni di T, P, ϕ costanti, spontaneamente va *dalla fase in cui il suo potenziale elettrochimico è maggiore alla fase in cui il suo potenziale chimico è minore*, ovvero nel senso di potenziale chimico decrescente. L'uguaglianza nella (13.5.25) esprime la condizione di equilibrio al trasferimento di materia (e carica) per la specie i -esima. Ciò ha delle conseguenze pratiche molto semplici, analizzate di seguito.

Si prendano due metalli diversi α e β (es., Fe e Cu), inizialmente neutri $\phi^\alpha = \phi^\beta = 0$. Mettiamo quindi a contatto i due i metalli. Gli elettroni sono una specie mobile in ambo i

metalli. In particolare, gli elettronni sono soggetti a legami chimici di forza diversa²³ nei due metalli, tale che il potenziale chimico degli elettronni è maggiore in un metallo rispetto all'altro, $\mu_e^\alpha > \mu_e^\beta$. Ciò significa che il potenziale elettrochimico è inizialmente diverso: ci sarà quindi un trasferimento (molto piccolo) di elettronni dalla fase α alla fase β , con conseguente aumento di ϕ^α e diminuzione di ϕ^β fino all'equilibrimento dei potenziali elettrochimici:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^\alpha = \tilde{\mu}_{e^-}^\beta \Rightarrow \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_{e^-}^\alpha - \mu_{e^-}^\beta}{F} \quad (13.5.26)$$

Come espresso dalla (13.5.26), l'equilibrio elettrochimico degli elettroni fa sì che si crei una differenza di potenziale elettrico tra i due metalli $\phi^\alpha - \phi^\beta > 0$ a seguito di una differenza di potenziale chimico degli elettronni $\mu_e^\alpha > \mu_e^\beta$. Tale differenza di potenziale elettrico, presente solo nell'accoppiamento di metalli di natura diversa, è chiamata *potenziale Galvani*.

Un fenomeno del tutto analogo è chiamato effetto Donnan. In questo caso, due soluzioni elettrolitiche diverse contenenti uno ione comune i con carica z_i (solitamente H⁺, ma anche Na⁺, Cl⁻, ecc.) sono poste in contatto attraverso una *membrana permeabile alla sola specie i* ed impermeabile alle altre specie. Vista la differenza di potenziale elettrochimico per la specie i tra le due fasi, spontaneamente si innescherà una migrazione di i da una fase all'altra fino a che la differenza di potenziale tra le due fasi non sarà pari a:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \Rightarrow \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha}{z_i F} \quad (13.5.27)$$

Tale differenza di potenziale è chiamata *potenziale Donnan*. Molto spesso nelle celle a combustibile a bassa temperatura e nelle batterie a flusso la specie responsabile del potenziale Donnan è H⁺, carrier permeabile in molte membrane che separano elettroliti a diverso pH.

I potenziali Galvani e Donnan hanno la stessa origine sebbene avvengano in condizioni apparentemente diverse, come due metalli e due soluzioni elettrolitiche separate da una membrana semipermeabile. Questi fenomeni di equilibrio avvengono ogni volta sia presente un carrier di corrente elettrica presente in due fasi aventi un'interfaccia permeabile solo a tale carrier.

13.6 Influenza delle variabili TD sull'equilibrio elettrochimico

Per una scelta opportuna delle variabili (T, P, N_0) relative ad una reazione elettrochimica è opportuno conoscere come tali variabili influenzino E e ΔE . Per una valutazione puntuale l'approccio rigoroso consiste nel calcolo delle derivate parziali $\partial E / \partial T$, $\partial E / \partial P$ e $\partial E / \partial N_{i0}$ a partire dall'equazione di Nernst (13.3.13) e la valutazione del loro segno in modo del tutto analogo a quanto già espresso al **paragrafo 11.11** per le reazioni chimiche. In questo paragrafo ci limitiamo a considerazioni più generali tralasciando le valutazioni puntuali, che variano caso per caso.

²³ Si dovrebbe parlare di due diversi livelli di Fermi, ma tralasciamo questo concetto.

13.6.1 Variazione di temperatura

Analizzando l'equazione di Nernst (13.3.13), riportata sotto per praticità con l'esplicitazione della dipendenza dalla temperatura:

$$E(T) = E^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{n_O} a_i^{\nu_i} \right)$$

assumendo costanti la pressione e le variabili di composizione, si nota che T influenza:

- il valore di E° ;
- il fattore pre-logaritmico RT/nF in modo lineare;
- le attività all'interno del logaritmo attraverso i coefficienti di attività.

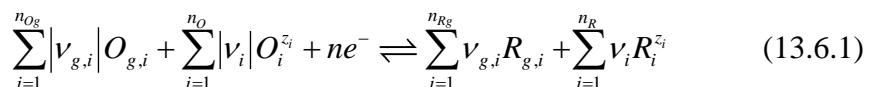
Per quanto riguarda la variazione dE°/dT si rimanda all'equazione (13.4.13) ed al **paragrafo 13.4**, in cui si è discussa la dipendenza di E° con T in funzione del segno di $\Delta_r h^\circ$ e del segno di E° stesso, mostrando una dipendenza chiara solo nel caso in cui $\Delta_r h^\circ$ e E° fossero concordi.

La dipendenza lineare mostrata dal fattore pre-logaritmo è abbastanza ovvia e dipende dal valore di K_a , che è la produttoria delle attività elevate ai coefficienti stechiometrici: trascurando le dipendenze delle a_i e di E° con T , nel caso di $K_a > 1$ un aumento di T tende a causare una diminuzione di E , mentre nel caso di $K_a < 1$ un aumento di T tende a causare un aumento di E .

Per ultimo, la dipendenza delle attività con la temperatura dipende dai coefficienti di attività. Tale dipendenza può assumere una forma piuttosto complicata che deve essere valutata puntualmente caso per caso. Nel caso limite di coefficienti di attività unitari, fissate P e la composizione, K_a risulta del tutto indipendente dalla temperatura, non contribuendo così al segno di $\partial E / \partial T$.

13.6.2 Variazione di pressione

Si consideri una generica semi-reazione che coinvolga reagenti e prodotti sia in fase gassosa ($O_{g,i}$ e $R_{g,i}$) che in fasi condensate (O_i e R_i):



L'applicazione dell'equazione di Nernst per questa semi-reazione porta a:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{n_{R_g}} a_{R_{g,i}}^{\nu_{g,i}} \cdot \prod_{i=1}^{n_R} a_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_{O_g}} a_{O_{g,i}}^{|\nu_{g,i}|} \cdot \prod_{i=1}^{n_O} a_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.6.2)$$

In particolare, trascurando la correzione di Poynting per le specie in fase condensata, possiamo esplicitare le attività delle specie gassose come prodotto della loro frazione molare x_i e della pressione totale P (in bar) nel caso semplice di miscela ideale di gas ideali:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(P^{\nu_{Rg} - |\nu_{Og}|} \cdot \frac{\prod_{i=1}^{n_{Rg}} x_{R_{g,i}}^{\nu_{g,i}}}{\prod_{i=1}^{n_{Og}} x_{O_{g,i}}^{|\nu_{g,i}|}} \cdot \frac{\prod_{i=1}^{n_R} a_{R_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{n_O} a_{O_i}^{|\nu_i|}} \right) \quad (13.6.3)$$

in cui si sono definiti la somma dei coefficienti stechiometrici delle specie in fase gassosa:

$$\nu_{Rg} = \sum_{i=1}^{n_{Rg}} \nu_{g,i}; \quad |\nu_{Og}| = \sum_{i=1}^{n_{Og}} |\nu_{g,i}| \quad (13.6.4)$$

La (13.6.3) mostra che, all'interno della funzione logaritmo, è presente la pressione totale P della semi-cellula elevata alla somma dei coefficienti stechiometrici delle specie gassose in aggiunta a una produttoria di frazioni molari gassose ed attività in fase condensata che riteniamo costanti al variare della pressione. Risulta quindi che:

- se $\nu_{Rg} - |\nu_{Og}| > 0$, un aumento di P causa una diminuzione di E (ovvero $\partial E / \partial P < 0$);
- se $\nu_{Rg} - |\nu_{Og}| < 0$, un aumento di P causa un aumento di E (ovvero $\partial E / \partial P > 0$);
- se $\nu_{Rg} - |\nu_{Og}| = 0$, la pressione P non influenza E (ovvero $\partial E / \partial P = 0$).

Esattamente come per le reazioni analizzate al **paragrafo 11.11.2**, la variazione di pressione influenza l'equilibrio di reazione in base ai coefficienti stechiometrici delle specie gassose partecipanti.

Oltre al mero aspetto matematico derivante dall'analisi della (13.6.3), il segno di $\partial E / \partial P$ può essere facilmente dedotto sulla base del bilancio dei potenziali eletrochimici facendo uso di un ragionamento analogo al principio di Le Chatelier. Applicando la (13.5.11) per la reazione (13.6.1) si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{n_{Og}} |\nu_{g,i}| \mu_{O_{g,i}} + \sum_{i=1}^{n_O} |\nu_i| \tilde{\mu}_{O_i} + n \tilde{\mu}_e = \sum_{i=1}^{n_{Rg}} \nu_{g,i} \mu_{R_{g,i}} + \sum_{i=1}^{n_R} \nu_i \tilde{\mu}_{R_i} \quad (13.6.5)$$

Visto che il potenziale (elettro)chimico delle specie gassose è pari a $\mu_{g_i} = \mu_{g_i}^\circ + RT \ln(Px_i)$, ovvero è proporzionale a P , mentre il potenziale eletrochimico degli elettroni è esprimibile come $\tilde{\mu}_e = \mu_e - FE$, avendo preso a riferimento elettrico il potenziale della soluzione elettrolitica $\phi_{ey} = 0$, nel caso di $\nu_{Rg} - |\nu_{Og}| > 0$ risulta che da un aumento di P si abbia uno "sbilanciamento" dei potenziali chimici verso i prodotti. Per bilanciare tale scompenso e ripristinare l'equilibrio, fatto fermo le altre variabili di temperatura e composizione, necessariamente il potenziale eletrochimico degli elettroni $\tilde{\mu}_e$ deve aumentare: ciò avviene a spese di una riduzione della differenza di potenziale E . Ragionamento analogo ma con segno opposto si avrebbe nel caso di $\nu_{Rg} - |\nu_{Og}| < 0$. Quindi, utilizzando la (13.6.5) si può intuitivamente predire il segno di $\partial E / \partial P$ seguendo un approccio che ricorda molto l'applicazione del principio di Le Chatelier.

Quanto appena visto si applica ad una singola semi-reazione, quindi ad un elettrodo. Per una cella completa, composta da catodo ed anodo, che preveda reagenti e prodotti anche in fase gassosa, la pressione del lato catodico P_c può in generale essere diversa dalla pressione del lato anodico P_a . Fatto salvo che quanto espresso poc'anzi è del tutto applicabile per determinare le

variazioni $\partial E_c / \partial P_c$ e $\partial E_a / \partial P_a$, è istruttivo analizzare come la differenza di potenziale ΔE dipenda dalle variazioni di P_c e P_a sulla base di dove si consumano/producono le specie gassose.

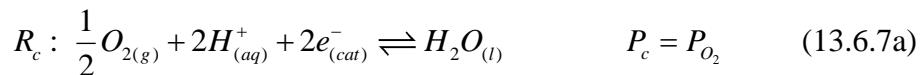
Si prenda come esempio la reazione di formazione di H_2O a partire da H_2 ed O_2 , alla base di molte celle a combustibile. Per questa reazione l'equazione di Nernst è pari a:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (13.6.6b)$$

In particolare, analizziamo le tre seguenti casistiche, ipotizzando per semplicità miscele ideali di gas ideali ed assenza di inerti gassosi:

- cella con elettrolita conduttore protonico operante a bassa temperatura, con sviluppo di $H_2O_{(l)}$:

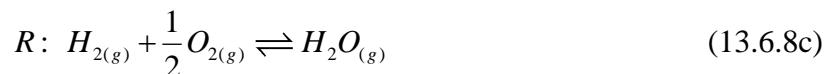
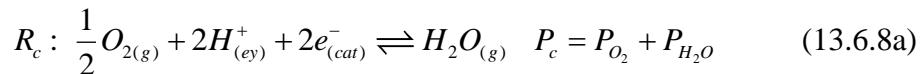


In questo caso, visto che $a_{H_2O} \approx 1$ (e comunque praticamente costante con P), $a_{H_2} = P_a$ e $a_{O_2} = P_c$, la (13.6.6b) diventa:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{P_a \cdot P_c^{1/2}} \right) \quad (13.6.7d)$$

che mostra che ΔE aumenta all'aumentare sia di P_c che di P_a . In particolare, la dipendenza da P_a risulta più forte. Sebbene le (13.6.7a) e (13.6.7b) siano state scritte per un elettrolita conduttore protonico (con sviluppo di acqua liquida al catodo), si sarebbero ottenute le stesse (13.6.7c) e (13.6.7d) anche per un elettrolita a conduzione anionica (con sviluppo di acqua liquida all'anodo), ergo le considerazioni sull'influenza di P_c e P_a su ΔE sono del tutto generali nel caso di produzione di acqua liquida. Inoltre, da un punto di vista processistico, la produzione di $H_2O_{(l)}$ non contamina (o, meglio, non diluisce) i reagenti, che possono così essere riciclati.

- cella con elettrolita conduttore protonico operante ad alta temperatura (cella protonica ad ossidi solidi, PCFC), con sviluppo di $H_2O_{(g)}$:

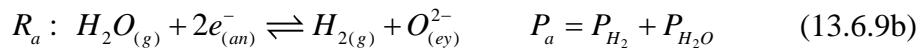
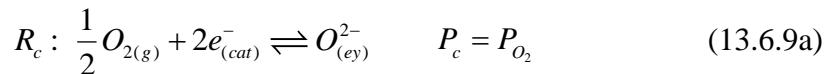


In questo caso, vale $a_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot P_c$, $a_{H_2} = P_a$ e $a_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_c$, quindi la (13.6.6b) diventa:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_c^{1/2}}{P_a} \cdot \frac{x_{H_2O}}{x_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (13.6.8d)$$

In questo caso, mentre aumentare P_a porta ad un aumento di ΔE , ad un aumento di P_c segue una diminuzione di ΔE . Ciò accade perché il prodotto di reazione (H_2O) va a diluire un reagente (O_2) ed il coefficiente stechiometrico del prodotto è maggiore di quello del reagente (in valori assoluti). Dal punto di vista processistico, il reagente H_2 può essere opportunamente riciclato mentre il riciclo di O_2 (ammesso che abbia economicamente senso in quanto spesso si usa aria) deve prevedere lo spurgo di H_2O .

3. cella con elettrolita conduttore anionico operante ad alta temperatura (cella anionica ad ossidi solidi, SOFC), con sviluppo di $H_2O_{(g)}$:



In questo caso, vale $a_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot P_a$, $a_{H_2} = x_{H_2} \cdot P_a$ e $a_{O_2} = P_c$, quindi la (13.6.6b) diventa:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \cdot \frac{1}{P_c^{1/2}} \right) \quad (13.6.9d)$$

In questo caso, un aumento di P_c conduce ad un aumento di ΔE , mentre la pressione P_a non ha alcuna influenza su ΔE . Ciò accade perché il prodotto di reazione (H_2O) va a diluire un reagente (H_2) ed i coefficienti stechiometrici, in valore assoluto, sono gli stessi. Dal punto di vista processistico, il reagente O_2 può essere riciclato (ammesso che abbia economicamente senso in quanto spesso si usa aria) mentre il riciclo di H_2 deve prevedere lo spurgo di H_2O .

Quindi, prima di fare ogni considerazione generale sul ΔE di una reazione di cella completa al variare delle pressioni di elettrodo, è bene analizzare lo stato di aggregazione delle specie e dove avviene la formazione dei prodotti (a seconda del tipo di elettrolita).

13.6.3 Variazione di composizione/attività

Riprendendo l'equazione di Nernst (13.3.13):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1} a_i^{v_i} \right) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1} a_{R_i}^{v_i}}{\prod_{i=1} a_{O_i}^{|v_i|}} \right)$$

in termini molto banali si può affermare che:

- aumentare l'attività di un reagente porta ad un aumento di E ;
- aumentare l'attività di un prodotto porta ad una diminuzione di E .

È pur vero che aumentare l'attività di una singola specie (in linea generale aumentandone la frazione molare, qualora non si tratti di una fase pura) senza variare l'attività delle altre specie è generalmente un procedimento ideale piuttosto complesso. In ogni caso, la dipendenza di E dalle attività di equilibrio delle specie chimiche presenti è radicata nell'equazione di Nernst stessa e c'è poco da aggiungere.

Una razionalizzazione intuitiva di tale dipendenza può essere fatta richiamando l'equilibrio elettrochimico con un bilancio di potenziali elettrochimici, in modo analogo a quanto visto nella (13.6.5). In pratica, ad un aumento di attività di un prodotto corrisponde un aumento del suo potenziale elettrochimico. Così, per mantenere l'equilibrio, il potenziale elettrochimico degli elettroni (che sono dei reagenti) deve aumentare compatibilmente, il che avviene attraverso una riduzione di E . Vicversa avviene per l'aumento di attività di un reagente, che necessita la riduzione del potenziale elettrochimico degli elettroni (anch'essi reagenti) attraverso un aumento di E . Tutto ciò, che può essere interpretato analogicamente come il principio di Le Chatelier, è ovviamente in linea con i risultati visti sopra attraverso l'equazione di Nernst.

13.7 Efficienza delle celle a combustibile

Al **paragrafo 2.2** è stato introdotto il concetto di efficienza ed efficienza massima di una macchina termica. Alla luce dei risultati di questo capitolo, possiamo domandarci come poter definire l'efficienza di un dispositivo elettrochimico volto a produrre energia elettrica. Nel caso specifico, analizziamo le celle a combustibile, dispositivi che permettono una produzione stazionaria di energia elettrica a partire dalla reazione elettrochimica di un combustibile (ad esempio, idrogeno) ed un comburente (normalmente l'ossigeno dell'aria).

Data una cella a combustibile reale (quindi, sede di processi irreversibili), la prima definizione di efficienza che possiamo ipotizzare è quanto lavoro elettrico la cella elettrochimica produce rispetto al lavoro massimo ottenibile dalla stessa. Per quanto riguarda quest'ultimo, la (13.3.4) dice che il massimo lavoro ottenibile da una cella elettrochimica è pari a $-dG_{T,P}$. In particolare, riferendosi ad un grado di avanzamento unitario ($\zeta = 1$) nelle condizioni di riferimento standard, il massimo lavoro ottenibile è pari a $-\Delta_r g^\circ$. Quindi, chiamato $|W_{el}| > 0$ il lavoro elettrico compiuto dal sistema per un grado di avanzamento unitario, otteniamo una prima definizione di efficienza energetica η_G come:

$$\eta_G = \frac{\text{lavoro elettrico compiuto}}{\text{lavoro massimo ottenibile (rif.)}} = \frac{|W_{el}|}{-\Delta_r g^\circ} \quad (13.7.1)$$

Sebbene la (13.7.1) sia del tutto legittima e permetta di quantificare le irreversibilità del sistema, la sua utilità è piuttosto marginale in quanto, qualunque siano le condizioni, il limite di efficienza per un dispositivo reversibile è sempre pari ad 1.

Visto che le celle a combustibile utilizzano reagenti che sono solitamente bruciati nelle macchine termiche al fine di rilasciare la loro energia, può aver senso comparare l'energia elettrica prodotta $|W_{el}| > 0$ con il calore che verrebbe prodotto in caso di combustione del

combustibile. Quest'ultimo, nel caso di T e P costanti, è pari alla differenza di entalpia $-dH_{T,P}$, ovvero all'entalpia di reazione $-\Delta_r h^\circ$ riferendosi ad un grado di avanzamento unitario in condizioni di riferimento standard. In tal caso, una seconda definizione di efficienza energetica η_H risulta essere:

$$\eta_H = \frac{\text{lavoro elettrico compiuto}}{\text{calore massimo ottenibile (rif.)}} = \frac{|W_{el}|}{-\Delta_r h^\circ} \quad (13.7.2)$$

Essendo il riferimento a denominatore della (13.7.2) lo stesso che si utilizza nel caso di una macchina termica (si confronti con la (2.2.2), ove il calore assorbito è pari a $-\Delta_r h^\circ$), la (13.7.2) permette un confronto omogeneo tra celle a combustibile e macchine termiche a combustione.

In particolare, la (13.7.2) permette di determinare l'efficienza massima (o limite) η_H^{\max} di una cella a combustibile nel caso reversibile di lavoro compiuto $|W_{el}|$ pari al lavoro massimo $-\Delta_r g^\circ$, ovvero:

$$\eta_H^{\max} = \frac{\text{lavoro massimo ottenibile (rif.)}}{\text{calore massimo ottenibile (rif.)}} = \frac{-\Delta_r g^\circ}{-\Delta_r h^\circ} \quad (13.7.3)$$

Tale efficienza massima (o limite) è confrontabile con l'efficienza massima di una macchina termica a combustione η_T^{\max} , la quale è pari all'efficienza del corrispondente ciclo di Carnot come visto nella (2.3.6), qua riportata:

$$\eta_T^{\max} = \frac{|W|}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Nel caso di una cella a combustibile ad idrogeno ed ossigeno, con sviluppo di acqua in fase vapore²⁴, il confronto tra l'efficienza massima della cella a combustibile con il ciclo limite di Carnot è riportato in **Figura 13.7.1** in funzione della temperatura assunendo $T_C = 50^\circ\text{C}$ (temperatura di scarico dei gas esausti). La figura mostra che per una macchina termica a combustione l'efficienza aumenta all'aumentare della temperatura di esercizio. Per contro, l'efficienza limite di una cella a combustibile ad idrogeno decresce con la temperatura in quanto, mentre $-\Delta_r h^\circ \approx \text{costante}$, $-\Delta_r g^\circ$ decresce con

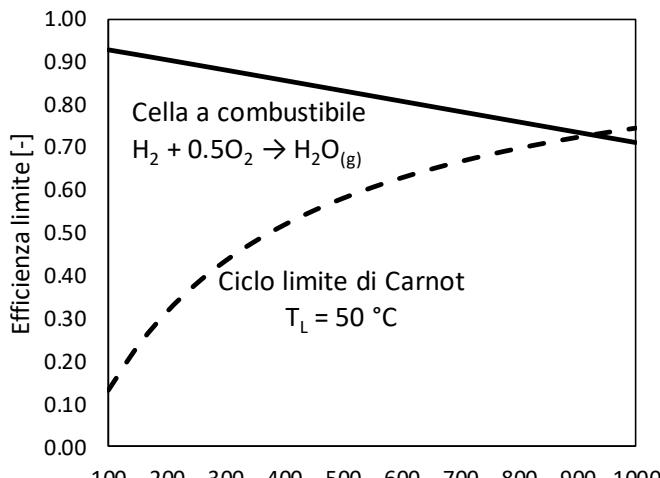


Figura 13.7.1

²⁴ Ciò significa riferirsi al potere calorifico inferiore della reazione di combustione dell'idrogeno, in cui si ipotizza di non recuperare il calore latente della condensazione dell'acqua.

la temperatura (a causa di $\Delta_r s^\circ < 0$). In generale, la dipendenza di $\eta_H^{\max}(T)$ dipende da $\Delta_r g^\circ(T)$ e $\Delta_r h^\circ(T)$.

Da quanto osservato, i seguenti punti sono degni di nota:

- una cella a combustibile (ed un dispositivo elettrochimico in generale) può fornire efficienze limite superiori al rendimento massimo di Carnot di una macchina termica. Ciò perché l'energia chimica (coerente) è direttamente trasformata in energia elettrica (coerente) senza che vi sia lo step intermedio di produzione di energia termica (incoerente) come avviene nelle macchine termiche a combustione;
- quanto espresso al punto precedente non significa che una cella a combustibile ha necessariamente un'efficienza superiore ad una macchina termica. Ad esempio, ad alte temperature una cella a combustibile a idrogeno è teoricamente meno efficiente di un motore a combustione a idrogeno.

Letture aggiuntive

Una trattazione rigorosa e coerente della TD elettrochimica non è codificata in nessun testo di nostra conoscenza. I seguenti testi coprono solo argomenti parziali:

- A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (II ed.). Capitolo 2. Questo è un testo di elettrochimica classica in cui la parte di TD fa solo da fondo. Il testo è comunque molto rigoroso e, al contempo, pratico.
- S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics* (III ed.). Capitolo 9.9. La trattazione è piuttosto limitata.
- J. Larmine and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (II ed.). Capitolo 2. Il testo è molto applicativo, la TD è accennata in modo non troppo rigoroso.
- M.Z. Bazant, *Electrochemical Energy Systems 10.626/10.462* (Spring 2011). Lezioni 7 ed 8. Lezioni tenute all'interno del corso MIT liberamente consultabile al link <http://ocw.mit.edu>.

13.8 Esercizi

A meno che non sia espressamente indicato, si considerino le attività pari alle concentrazioni molari (mol/l) per specie in soluzione e le pressioni parziali (bar) per specie gassose con coefficienti di attività unitari.

E13.01 – a) A partire dai dati elettrochimici, calcolare la costante di equilibrio a 298 K per la reazione della pila Daniell: $Cu_{(aq)}^{2+} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$.

b) In base al valore di K_{eq} ottenuto, cosa accade se si immerge una barretta di zinco in una soluzione di ioni rameici?

c) Disegnare uno schema della pila Daniell che sfrutta la reazione sopra indicata.

d) Ripetere il tutto considerando le coppie Al^{3+}/Al ed Au^+/Au .

E13.02 – Si consideri una cella a combustibile che utilizzi $CO_{(g)}$ come combustibile riducente (da ossidarsi a $CO_{2(g)}$) ed ossigeno $O_{2(g)}$ come ossidante.

a) Scrivere la reazione redox globale e calcolarne la $K_{eq}(298K)$.

- b) Disegnare lo schema della cella completa in cui si fa avvenire la riduzione di O₂ al catodo e l'ossidazione di CO all'anodo, entrambe in fase acquosa. Scrivere le semi-reazioni.
 c) Per la semi-reazione di riduzione CO₂→CO, determinare il relativo potenziale standard di riduzione E°.
 d) Calcolare il massimo lavoro elettrico ottenibile da tale cella.

E13.03 – In una soluzione acquosa a 298 K contenente ioni Co²⁺ (0.15 mol/l) e Fe²⁺ (1.94 mol/l) si immergono dei pezzetti di Co e Fe solidi che si toccano tra loro, garantendo il contatto elettrico.

- a) La reazione $Co_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+} \rightarrow Co_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)}$ è spontanea?
 b) Nel caso in cui non sia spontanea, fissata la concentrazione di Fe²⁺, di quanto bisogna variare la concentrazione di Co²⁺ per rendere la reazione spontanea?
 c) Come varia il risultato b) al variare della concentrazione di Fe²⁺?
 d) Tornando al punto a), ammesso di avere sufficienti quantità di Co e Fe, quali sono le concentrazioni di equilibrio al termine della reazione?

E13.04 – Una cella al vanadio sfrutta la riduzione di VO₂⁺ a VO²⁺ in soluzione acida ad un elettrodo e l'ossidazione di V²⁺ a V³⁺ all'altro elettrodo. La temperatura è 25 °C.

- a) Scrivere le semi-reazioni, disegnare uno schema della cella con un ponte salino di NaCl_(aq) e discutere il movimento delle cariche durante il funzionamento.
 b) Si supponga di avere da un lato una soluzione acquosa 1 mol/l di VO₂⁺, 10⁻³ mol/l di VO²⁺ in 2 mol/l di H₂SO₄; dall'altro, una soluzione acquosa 1 mol/l di V²⁺, 10⁻³ mol/l di V³⁺. Calcolare il potenziale di cella.
 c) Per il caso b), si supponga che il volume delle soluzioni elettrolitiche sia 0.1 l da ogni lato. Si supponga di connettere esternamente gli elettrodi di modo che circoli una corrente costante di 0.4 A per 2 h. Calcolare la tensione di cella finale.
 d) Come nel caso c), calcolare il tempo di scarica necessario ad avere un potenziale di cella finale di 1 V.
 e) Porre in grafico il potenziale di cella in funzione della carica erogata.

E13.05 – Si supponga di avere a disposizione due barrette di zinco, una membrana selettivamente permeabile agli ioni Cl⁻ e due soluzioni di ZnCl₂ di 1 l ciascuna, una ad una concentrazione di 1 mol/l, l'altra a 10⁻³ mol/l. La temperatura è di 298 K.

- a) Rappresentare uno schema per estrarre lavoro elettrico da questo sistema.
 b) Qual è la differenza di potenziale ottenibile?
 c) Supponendo di poter far precipitare lo ione Zn⁺² fino alla concentrazione voluta, come si dovrebbe agire per raddoppiare la differenza di potenziale?
 d) Nei casi b) e c), calcolare la differenza di potenziale dopo il passaggio di 60000 C.
 e) Per il caso b), determinare le condizioni di equilibrio.
 f) I risultati precedenti cambierebbero nel caso di una soluzione di CuCl₂ ed elettrodi di rame? Se sì, come?
 g) I risultati precedenti cambierebbero nel caso di una soluzione di FeCl₃ ed elettrodi di ferro? Se sì, come?
 h) Calcolare quanto lavoro elettrico è estraibile in tutti i casi precedenti.

E13.06 – La membrana centrale dell'IDEAL Cell (A. Bertei et al., Chem. Eng. Sci. 68 (2012) 606-616) è composta da una fase ceramica solida a conduzione protonica (*pr*, l'elettrolita delle

PCFCs), una fase ceramica solida a conduzione anionica (*an*, l'elettrolita delle SOFCs) ed una fase porosa. All'interno della membrana centrale avviene la reazione $2H_{(pr)}^+ + O_{(an)}^{2-} \leftrightarrow H_2O_{(g)}$.

- a) Disegnare uno sketch delle interfacce sedi della reazione.
- b) Scrivere l'equazione di Nernst per la reazione attraverso la (13.5.11).

E13.07 – Si consideri l'ipotetica reazione $A_{(\varepsilon)}^{3+} + B_{(\delta)}^{2-} + 3C_{(\delta)}^+ \leftrightarrow D_{(\varepsilon)}^{2+}$.

- a) Rappresentare uno sketch della reazione all'interfaccia tra le fasi ε e δ .
- b) Identificare le fasi α e β secondo la derivazione al paragrafo 13.5.2 (ovvero rispetto a dove la carica negativa si scambia).
- c) Determinare il numero n di cariche negative scambiate.
- d) Scrivere l'equazione di Nernst per la reazione attraverso la (13.5.11).

E13.08 – Si consideri la reazione in fase gassosa $CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$ utilizzata in una cella a combustibile ad ossido solido con elettrolita in grado di trasferire ioni O^{2-} .

- a) Rappresentare uno sketch del funzionamento della cella e scrivere le semi-reazioni di elettrodo.
- b) Facendo opportune ipotesi di calcolo semplificative, calcolare l'andamento dell'efficienza limite in funzione della temperatura nel range 500-1000 °C.

13.A Potenziali di riduzione standard in soluzione acquosa a 25 °C vs SHE

Reaction	Potential, V
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1522
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.342
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676
$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.83
$\text{Au}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.36
$p\text{-benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{hydroquinone}$	0.6992
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.0874
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4025
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd(Hg)}$	-0.3515
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.630
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.90
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.424
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.520
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.12
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)}$	0.345
$\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.35
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{HF}$	3.053
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.3610

(continued)

Reaction	Potential, V
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.0000
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.9110
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.7960
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26816
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (sat'd. KCl)	0.2415
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0977
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.613
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.075
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1251
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.1205
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.468
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.698
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505
$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.915
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.188
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.758
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.726
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.10
$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.447
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1375
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.3363
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Hg})$	-0.3338
$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	1.25
$\text{U}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{U}$	-1.66
$\text{U}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0.52
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.273
$\text{UO}_2^{2+} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0.163

(continued)

Reaction	Potential, V
$V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$	-1.13
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.255
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.337
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.7626
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1.285

Appendice A1 – Termodinamica Statistica.

A1.1 - La distribuzione binomiale di probabilità.

Il postulato fondamentale della meccanica statistica è il seguente:

Un sistema isolato all'equilibrio si può trovare con identica probabilità in uno qualsiasi dei suoi stati accessibili.

Dunque, detto $\Omega(\tilde{F})$ il numero di stati accessibili in cui $F = \tilde{F}$ e Ω_{tot} il numero totale di stati accessibili, abbiamo:

$$\Pi(\tilde{F}) = \frac{\Omega(\tilde{F})}{\Omega_{tot}}. \quad (\text{A1.1.1})$$

Ad esempio, consideriamo il caso di $N=4$ sferette,¹ a, b, c e d , poste in due contenitori, A e B . Ora, se la grandezza di interesse F è il numero di sferette contenute in A , posto $\tilde{F} = n = 2$, si trova che il numero di stati accessibili è $\Omega(2, 4) = 6$ (corrispondente ad avere in A le coppie di sferette ab, ac, ad, bc, bd e cd , mentre le altre sferette stanno in B) , mentre $\Omega_{tot} = 2^4 = 16$, per cui $\Pi(2) = 3/8$. Considerando che $\Pi(0) = \Pi(4) = 1/16$, $\Pi(1) = \Pi(3) = 1/4$, si vede che tale probabilità è presumibilmente massima in corrispondenza del valor medio di F e decade all'allontanarsi da esso. Si noti che le combinazioni ottenute corrispondono ai numeri del cosiddetto *triangolo di Tartaglia*, cioè ai coefficienti che compaiono nello sviluppo di $(a+b)^N$. Per un N qualsiasi, si ha $\Omega_{tot} = 2^N$, mentre $\Omega(n, N) = \binom{N}{n}$ è il fattore binomiale,

$$\Omega(n, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (\text{A.1.2})$$

che indica il numero di modi con cui, dati N posti a disposizione ed N oggetti indistinguibili, posso disporre n oggetti da una parte, A , e $(N-n)$ dall'altra parte, B .²

Per capire quello di cui stiamo parlando è opportuno considerare l'esempio di un gas ideale macroscopicamente omogeneo, costituito da N molecole e contenuto in un contenitore isolato di volume V e supponiamo di voler calcolare la probabilità di trovare n molecole in un volume dato v . Siccome il gas è omogeneo, la probabilità che una certa particella si trovi nel volume dato v è uguale a $p=v/V$ e quella che si trovi in $(V-v)$ è $q=[(V-v)/V]$. Quindi, se le

¹ In questo paragrafo, si è indicato con N il numero di particelle. Nel resto del capitolo, tuttavia, N indica il numero di moli ed n il numero di particelle.

² L'espressione matematica del fattore binomiale si può ottenere considerando anzitutto che il numero totale delle permutazioni di N oggetti (cioè di modi con cui posso disporre N oggetti in N posti) è $N!$ Infatti, il primo oggetto avrà a disposizione N posti in cui può essere posto, il secondo ne avrà a disposizione solo $(N-1)$, e così via, concludendo che gli N posti possono essere occupati in $N!$ modi diversi. A questo punto, però, occorre tener conto del fatto che scambiando tra loro 2 oggetti che stanno in A si ottiene una configurazione indistinguibile dalla precedente. Dunque, avendosi n oggetti indistinguibili in A , dobbiamo dividere il numero totale delle permutazioni, $N!$, per il numero delle permutazioni $n!$ di questi oggetti. Lo stesso vale per gli oggetti in B , ottenendo infine il numero delle combinazioni cercato.

particelle fossero tutte distinguibili tra loro, la probabilità cercata sarebbe $\Omega_{tot}^{-1} = p^n q^{N-n}$. Quando invece le particelle sono indistinguibili, occorre introdurre il fattore binomiale, ottenendo:

$$\Pi_N(n) = \frac{\Omega(n, N)}{\Omega_{tot}} = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}. \quad (\text{A1.1.3})$$

Questa espressione è detta distribuzione binomiale, con le seguenti proprietà:

$$\sum_{n=0}^N \Pi(n) = 1; \quad \sum_{n=0}^N n \Pi(n) = \bar{n} = Np; \quad \sum_{n=0}^N (n - \bar{n})^2 \Pi(n) = (\delta n)^2 = Npq. \quad (\text{A1.1.4})$$

Queste relazioni indicano che a) la somma di tutte le probabilità $\Pi_N(n)$ è uguale a 1, come deve essere; b) \bar{n} è il valor medio di n ed è uguale a Np , come prevedibile; c) $(\delta n)^2$ è la varianza, cioè lo scostamento quadratico medio di n dal suo valor medio, \bar{n} , ed è proporzionale ad N .

Ora, si consideri l'espansione di $\log \Pi_N$ vicino al suo massimo, definendo $\Delta n = n - \bar{n}$:

$$\log \Pi_N(n) = \log \Pi_N(\bar{n}) + B_1(\Delta n) + \frac{1}{2} B_2(\Delta n)^2 + \frac{1}{3!} B_3(\Delta n)^3 + \dots, \quad \text{dove } B_k = \left(\frac{d^k \log \Pi_N}{dn^k} \right)_{n=\bar{n}}.$$

Poiché \bar{n} corrisponde al punto di massimo di Π (e quindi anche di $\log \Pi$), si ha: $B_1 = 0$ e $B_2 < 0$, ottenendo la *distribuzione gaussiana* seguente:

$$\Pi_N(n) = \Pi_N(\bar{n}) \exp \left[-\frac{(\Delta n)^2}{2(\delta n)^2} \right], \quad (\text{A1.1.5})$$

dove $(\delta n)^2 = -1/B_2 = Npq$ è la varianza, definita nella (A1.1.4). Si noti che δn indica la larghezza a metà altezza della curva gaussiana, cioè la differenza tra i valori di n quando è pari a metà del suo valore massimo. E' istruttivo rappresentare la distribuzione binomiale (e la gaussiana) in funzione di $x_n = n/N$ per un dato valore di p (uguale a $1/2$, ad esempio) e per valori crescenti di N (vedi **figura A1.1**).

Considerando che, per definizione di probabilità, l'area sottesa dalla distribuzione $\Pi(x_n)$ è uguale ad 1, dal momento che $(\delta x_n) \sim 1/\sqrt{N}$, vediamo che $\Pi(\bar{x}_n) \sim \sqrt{N}$. Dunque, $\Pi(x_n)$ assume una forma sempre più "alta e stretta" attorno al valore $\bar{x}_n = 1/2$, che corrisponde alla

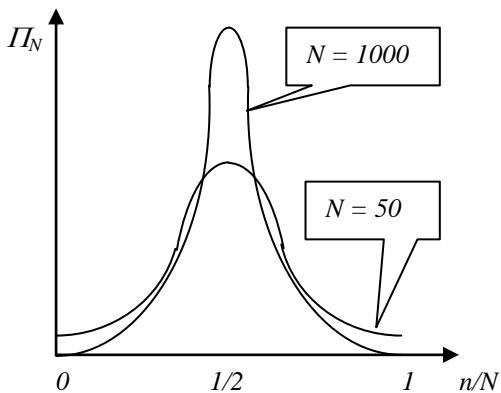


Figura A1.1

configurazione in cui le particelle si distribuiscono uniformemente nel volume. Naturalmente, si giunge alla stessa conclusione quando a diffondere, invece della massa, è l'energia.

Partendo dal postulato fondamentale della meccanica statistica, siamo arrivati a formulare la seconda legge della termodinamica, per cui un sistema isolato tende ad evolversi verso il suo stato di equilibrio stabile, in cui l'energia è il più possibile dispersa. Nella termodinamica "convenzionale", in cui $N \rightarrow \infty$ (ovvero si suppone che la materia sia infinitamente divisibile), lo stato di equilibrio è infinitamente più probabile di tutti gli altri stati. In genere, tuttavia, ogni grandezza termodinamica F oscilla attorno al suo valore di equilibrio, ovvero esiste una probabilità $\Pi(\tilde{F})$ finita che F assuma un certo valore \tilde{F} (definita come il rapporto tra il numero di volte in cui si misura $F = \tilde{F}$ rispetto al numero di misure totali), con una varianza che decresce al crescere di N come $1/\sqrt{N}$.

Spesso, invece di una funzione di probabilità discreta, è assai più conveniente definirne una continua, detta *distribuzione di probabilità*, definita in modo che $\Pi(F)dF$ sia uguale alla probabilità che F assuma valori compresi tra F e $F+dF$. Nel nostro caso specifico, in cui trattiamo di numeri di particelle, ciò è possibile trattando $x = n/N$ come una variabile continua e prendendo il limite quando il numero di particelle N tende all'infinito, cioè formalmente

$$\Pi(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \Pi_N(n) \frac{\Delta n}{N},$$

dove $\Delta n=1$ e quindi $dx=\lim(1/N)$. Il risultato, come è prevedibile, è la stessa curva gaussiana, che in generale si può scrivere nel modo seguente:

$$\Pi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (\text{A1.1.6})$$

dove $\sigma^2 = (\delta x)^2$ è lo scostamento quadratrico medio, o varianza. Condizione di normalizzazione, valor medio e varianza sono dati da, rispettivamente, dalla (A1.1.3):

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(x)dx; \quad \bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x\Pi(x)dx = p; \quad (\delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\bar{x})^2 \Pi(x)dx = q/Np.$$

La distribuzione di Gauss si può anche generalizzare al caso di più variabili x_i come:

$$\Pi(\mathbf{x}) = C \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^m g_{ik} \Delta x_i \Delta x_k\right], \quad (\text{A1.1.7})$$

dove $\Delta x_i = (x_i - \bar{x}_i)$, mentre g_{ik} è una matrice simmetrica. Con facili passaggi si ottengono i seguenti scostamenti quadratici medi:

$$\langle \Delta x_i \Delta x_k \rangle = \int_{\mathbf{x}} \Delta x_i \Delta x_k \Pi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = g_{ik}^{-1}, \quad (\text{A1.1.8})$$

dove g_{ik}^{-1} è la matrice inversa di g_{ik} .

A1.2 - Definizione statistica di temperatura ed entropia

Nei paragrafi precedenti si è visto che un sistema isolato macroscopico (cioè composto da un numero elevato di particelle) presenta una distribuzione di probabilità di tipo gaussiano, alta e stretta attorno al valore di equilibrio (cioè il valore di gran lunga più probabile) delle variabili che lo descrivono, e dipende dal numero di stati accessibili Ω . In generale, Ω in un sistema isolato dipende dalle grandezze che ne descrivono lo stato, ma non può dipendere dal particolare riferimento scelto; dunque, Ω deve essere funzione soltanto degli invarianti fisici del sistema, cioè della sua energia U , della quantità di moto \mathbf{P} e del momento della quantità di moto \mathbf{M} , cioè.

$$\Omega = \text{funz}(U, \mathbf{P}, \mathbf{M}). \quad (\text{A1.2.1})$$

Per determinare che tipo di funzione sia *funz*, consideriamo un sistema (detto 1+2) costituito dalla somma di due sottosistemi isolati (1 e 2). Ora, la probabilità che il sottosistema 1 abbia una configurazione data x_1 e contemporaneamente il sistema 2 ne abbia una x_2 è pari al prodotto delle probabilità relative ai singoli sottosistemi; cioè

$$\Omega_{1+2}(x_1 + x_2) = \Omega_1(x_1) \times \Omega_2(x_2). \quad (\text{A1.2.2})$$

Questa proprietà additiva del logaritmo della probabilità, insieme al fatto che esso deve anche essere uguale ad un invariante estensivo, implica che³

$$\log(\Omega) = \alpha + \beta U + \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{P} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{M}, \quad (\text{A1.2.3})$$

dove α , β , \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 sono delle costanti caratteristiche del sistema. In questa relazione, \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 sono dei vettori caratteristici del sistema e dunque, se il sistema in esame (come accade nella stragrande maggioranza dei casi) è isotropo e dunque non ha alcuna direzione preferenziale, non è possibile che ne sia caratterizzato da un vettore costante. In conclusione, poiché deve essere $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{0}$, otteniamo:

$$\boxed{\Omega = \Omega(U) = Ce^{\beta U}}, \quad (\text{A1.2.4})$$

dove C è una costante di normalizzazione, calcolata tenendo conto che la somma (cioè l'integrale) delle probabilità deve essere uguale a 1 ⁴,

$$\int_U \Omega(U) dU = \Omega_{tot}. \quad (\text{A1.2.5})$$

Si ricordi inoltre che, come abbiamo visto in precedenza, la funzione $\Omega(U)$ per sottosistemi con moltissimi gradi di libertà corrisponde ad una curva “alta e stretta” centrata attorno al

³ E' chiaro che $\log P$ non può essere proporzionale, per esempio, a U^2 , perché non soddisfarebbe la proprietà additiva.

⁴ Banalmente, se il risultato di una certa misura da' A , con probabilità 0.4, oppure B , con probabilità 0.6, la somma 0.4+0.6 deve dare 1.

valore di equilibrio di U , \bar{U} . Ripetendo l'analisi fatta nel paragrafo A1.1, sostituendovi al numero di particelle n l'energia interna U , concludiamo che

$$\Omega(\bar{U}) \approx \bar{U}^{\bar{n}} \cong \exp(\bar{n} \log \bar{U}), \quad (\text{A1.2.6})$$

dove \bar{n} è il numero medio di particelle (cioè di gradi di libertà) nel sottosistema.

Si consideri ora un sistema isolato a volume costante diviso in due parti (1 e 2) da una parete rigida e termicamente conduttrice. Anche se l'energia interna totale $U = U_1 + U_2$ è costante, l'energia interna del sottosistema 1, U_1 fluttua attorno al suo valore di equilibrio, a causa di quantità di calore $\delta Q = dU_1$ (a volumi costanti) scambiata tra i due sottosistemi. Tale valore di equilibrio corrisponde al valore di U_1 che massimizza $\Omega(U)$ e dunque otteniamo:

$$\frac{d \log \Omega}{dU_1} = \frac{d \log \Omega_1}{dU_1} + \frac{d \log \Omega_2}{dU_1} = 0 \Rightarrow \frac{d \log \Omega_1}{dU_1} = -\frac{d \log \Omega_2}{dU_2},$$

dove abbiamo considerato che $dU_1 = -dU_2$. Dunque otteniamo:

$$\beta_1 = \beta_2, \quad (\text{A1.2.7})$$

che indica come all'equilibrio termico le proprietà β dei due sistemi siano uguali tra loro. Chiaramente dunque, in base al principio 0 della termodinamica, β deve essere legata alla temperatura termodinamica e infatti conviene definire, in accordo con le altre definizioni di temperatura viste in precedenza,

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (\text{A1.2.8})$$

dove $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ è una costante, detta *costante di Boltzmann*, avente le dimensioni di un'energia per grado. Inoltre, sapendo dalla termodinamica che

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad (\text{A1.2.9})$$

possiamo concludere che

$$S = k \log \Omega, \quad (\text{A1.2.10})$$

è la definizione fondamentale di entropia, che permette di collegare la fisica statistica microscopica con la termodinamica macroscopica. Naturalmente, dal momento che il postulato fondamentale della meccanica statistica stabilisce che in una trasformazione spontanea il numero di stati accessibili Ω tende ad un massimo, la (A1.2.10) equivale alla seconda legge della termodinamica.

Naturalmente si può condurre una analisi del tutto analoga supponendo che i due sottosistemi possano scambiare lavoro meccanico e non calore (cioè che i loro volumi possano fluttuare). In questo caso, come prevedibile, la massimizzazione della probabilità conduce alla condizione di equilibrio meccanico,

$$\frac{d \log \Omega_1}{dV_1} + \frac{d \log \Omega_2}{dV_1} = 0,$$

da cui si deduce la condizione di egualanza delle pressioni dei due sottosistemi, in accordo con la definizione

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Omega}{\partial V}. \quad (\text{A1.2.11})$$

La “traduzione” in termini macroscopici di quanto abbiamo visto sopra è che un sottosistema immerso in un sistema isolato si evolve in modo che l’entropia totale del sistema $S = S_1 + S_2$ (cioè quella del sottosistema più quella del mondo circostante) si massimizzi. Ciò accade quando la temperatura e la pressione del sottosistema diventano uguali a quelle del mondo circostante, cioè $T_1 = T_2$ e $P_1 = P_2$.

In generale, considerando che

$$d \log \Omega = \frac{\partial \log \Omega}{\partial U} dU + \frac{\partial \log \Omega}{\partial V} dV, \quad (\text{A1.2.12})$$

Sostituendovi (A1.2.8)-(A1.2.11), otteniamo la prima e seconda legge della termodinamica, nella forma,

$$dU = TdS - PdV. \quad (\text{A1.2.13})$$

Infine, da $\log \Omega(U) \approx n \log U$ [vedi Eq. (A1.2.6)], si ha: $\beta = \partial \log \Omega / \partial U \approx n/U$, e dunque,

$$kT \approx \frac{U}{n}. \quad (\text{A1.2.14})$$

Questa relazione esprime il cosiddetto *teorema di equipartizione* dell’energia (vedi sotto),

A1.3 – Il teorema di equipartizione

Si consideri un sistema isolato, con energia E_0 , composto da un sottosistema, A , circondato da un serbatoio termico R , molto più grande, con temperatura T . Il numero totale di stati accessibili del sistema è $\Omega = \Omega_R \Omega_A$, con $\Omega_R \gg \Omega_A$. Dunque, detta E è l’energia di A ed espandendo con Taylor, si ha:

$$\ln \Omega \approx \ln \Omega_R(E_0 - E) \approx \alpha - \beta E, \quad (\text{A1.3.1})$$

dove α è una costante e $\beta = 1/kT$. Ora, poiché la probabilità che un sistema stia in un certo stato è proporzionale al numero degli stati accessibili (cioè $\Pi \propto \Omega$), concludiamo che

$$\Pi \propto e^{-E/kT}. \quad (\text{A1.3.2})$$

Questa è la cosiddetta *distribuzione di Boltzmann*.

Come abbiamo visto, il sottosistema A oscilla attorno ad uno stato stazionario di equilibrio. Perciò, E si può esprimere come la somma di termini quadratici, $E = x^2$, dove x esprime la fluttuazione di una grandezza attorno al suo valore di equilibrio; ad esempio, può indicare l'energia cinetica di una molecola di massa m , $E = \frac{1}{2} mv^2$, con $\langle v \rangle = 0$. Dunque, la (A1.3.2) si riduce alla distribuzione gaussiana (A1.1.6); nell'esempio, $\Pi(v) = C \exp(-v^2/2\langle v^2 \rangle)$, dove $\langle v^2 \rangle = kT/m$, in modo che $\langle E \rangle = \frac{1}{2} kT$.

Questa è una delle forme del *teorema di equipartizione*, formulato come segue:

L'energia media che compete a ciascun grado di libertà del sistema è uguale a $\frac{1}{2} kT$.

Ad esempio, la velocità media di una molecola di idrogeno (di massa) a 0°C , $v = \sqrt{3kT/m}$ (il fattore 3 indica le direzioni di moto, $m = 3.35 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), vale $v = 1.84 \text{ km/s}$. Il cammino libero medio è però estremamente piccolo, a pressione atmosferica dell'ordine di 10^{-5} cm . Dunque, ciascuna particella subisce, in media, cinque miliardi di urti al secondo. Considerando che l'energia meccanica E_M (cioè di tipo "coerente") è dell'ordine di $MV^2/2$, dove $V \approx 10 \text{ m/s}$ è la velocità macroscopica del sistema, mentre l'energia interna U (cioè di tipo "incoerente") è dell'ordine di $M\tilde{v}^2$, vediamo che $E_M/U \approx 10^{-4}$, confermando che l'energia associata con uno scambio di calore è molto maggiore del lavoro meccanico.

È facile vedere che il teorema di equipartizione esprime una definizione di temperatura del tutto equivalente a quella di gas ideale. Infatti, data una mole di gas ideale composta da n_A particelle contenute in un volume molare V , il numero di particelle per unità di volume che sono in moto verso una parete è uguale a $1/6 n_A/V$ e dunque il numero di particelle che urtano la parete per unità di tempo e di area è uguale a $1/6 (n_A/V) v$, dove v è la velocità. Per ogni urto, supposto elastico, la quantità di moto ceduta alla parete è uguale a $2mv$ e dunque la pressione (forza per unità di area), è $1/3 n_A/V mv^2$. Ora, considerando che ogni particella ha tre gradi di libertà traslatori, il teorema di equipartizione stabilisce che, in media, $mv^2 = 3kT$ e dunque otteniamo la consueta equazione di stato dei gas ideali, $PV = RT$, dove V è il volume molare e $R = kn_A$ è la costante dei gas uguale al prodotto della costante di Boltzmann per il numero di Avogadro. Da questa analisi vediamo che la temperatura termodinamica definita in base al teorema di equipartizione è uguale a PV/R in un gas ideale (ovvero, un gas reale quando la pressione tende a zero).

Esempio.

Si consideri l'espansione isoterma e adiabatica di una mole di gas ideale (contenente un numero N_A di molecole) da uno stato iniziale (0) in cui il gas occupa metà di un contenitore, ad uno stato finale (I), in cui il gas occupa l'intero volume. Dalla (A1.1.2) e (A1.2.10) si ottiene

$$S_1 - S_0 = k \log(\Omega_1/\Omega_0),$$

dove

$$\Omega_0 = \Omega(N_A, N_A) = \binom{N_A}{N_A} = \frac{N_A!}{N_A! 0!} = 1,$$

$$\Omega_1 = \Omega(N_A/2, N_A) = \binom{N_A}{N_A/2} = \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2}.$$

Dunque,

$$S_1 - S_0 = k \left[\log N_A! - 2 \log (N_A/2)! \right].$$

Applicando la formula di Stirling,

$$\log X! = X \log X - X,$$

valida per $X \gg 1$, otteniamo:

$$S_1 - S_0 = k \left[N_A \log N_A - N_A - 2 \left(\frac{N_A}{2} \log \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2} \right) \right] = kN_A \log 2 = R \log 2, \quad (\text{A1.3.3})$$

che coincide con il risultato della termodinamica classica relativo ai gas ideali.

Letture aggiuntive

- F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill (1965).