



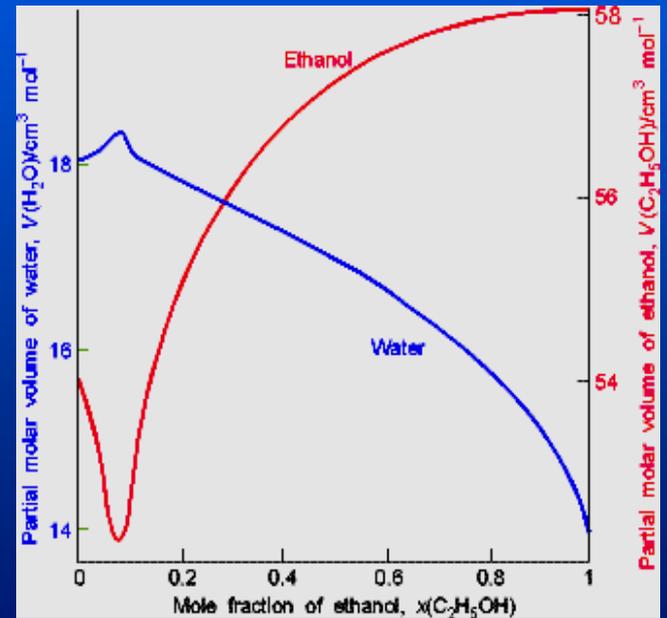
Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e
Chimica Industriale

Termodinamica Chimica



Grandezze Molari
Parziali



dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

Grandezze Molari Parziali



Grandezze Parziali

- Dovendo considerare miscele di sostanze, abbiamo bisogno di estendere il trattamento termodinamico delle miscele
- Per una miscela di gas ideali, avevamo definito le **pressioni parziali**
 - $p_i = n_i RT/V$
- Con due gas, ad esempio, la pressione totale e'
 - $p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 = n_1 RT/V + n_2 RT/V$
 $= (n_1 + n_2) RT/V$
- Vediamo come possiamo generalizzare



Volumi Parziali

- Trattando dei liquidi, e' piu' comodo ragionare in termini di volumi invece che di pressioni.
- Per una miscela di gas ideali, possiamo definire i **volumi parziali**
 - $V_i = n_i RT/p$ ($p = p_{\text{tot}}$)
- Con due gas, ad esempio, il **volume totale** e'
 - $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 = n_1 RT/p + n_2 RT/p$
 $= (n_1 + n_2) RT/p$

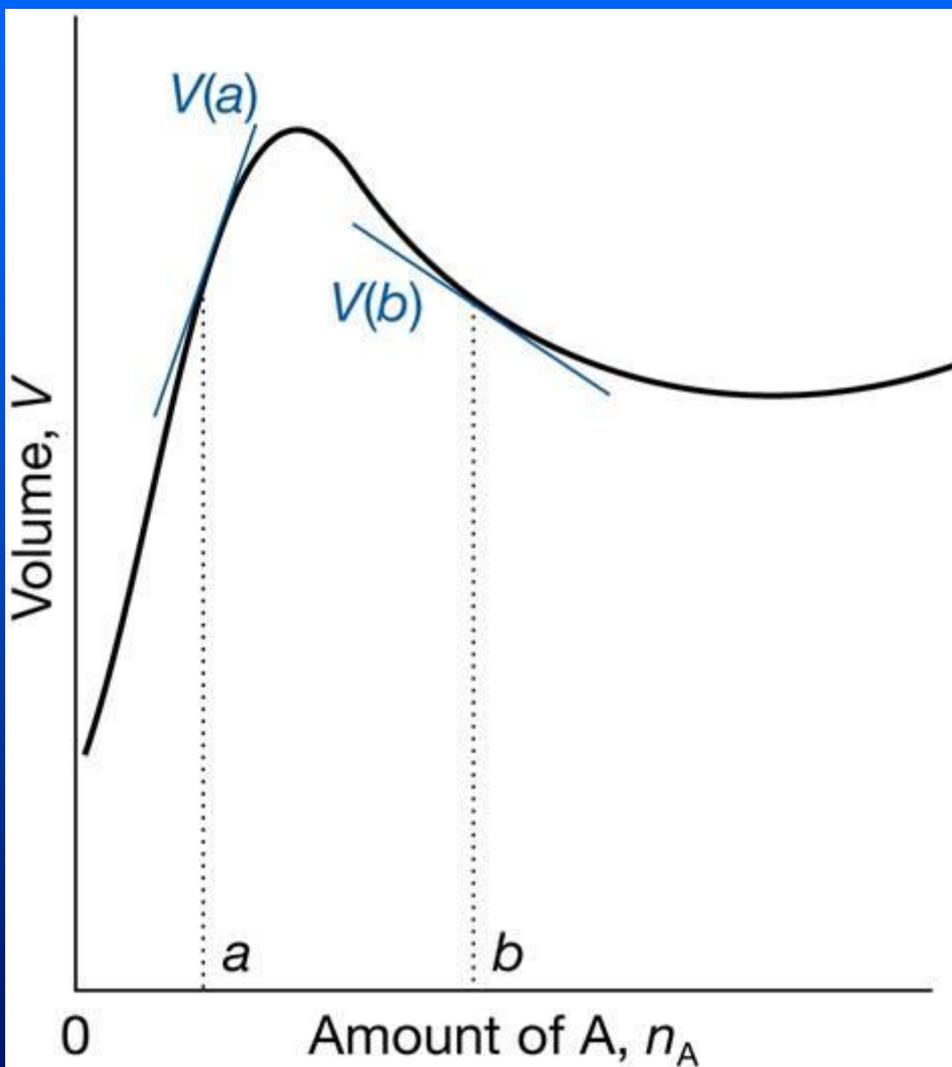


Volumi Molari Parziali

- Immaginiamo di aggiungere 1 mole di H_2O ad un serbatoio di acqua a $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- Il volume aumenta di 18 cm^3
- Tuttavia, se aggiungiamo 1 mole di H_2O ad un serbatoio di Etanolo, il volume aumenta di soli 14 cm^3
- La spiegazione risiede nella diversa solvatazione delle molecole.



Volumi Molari Parziali



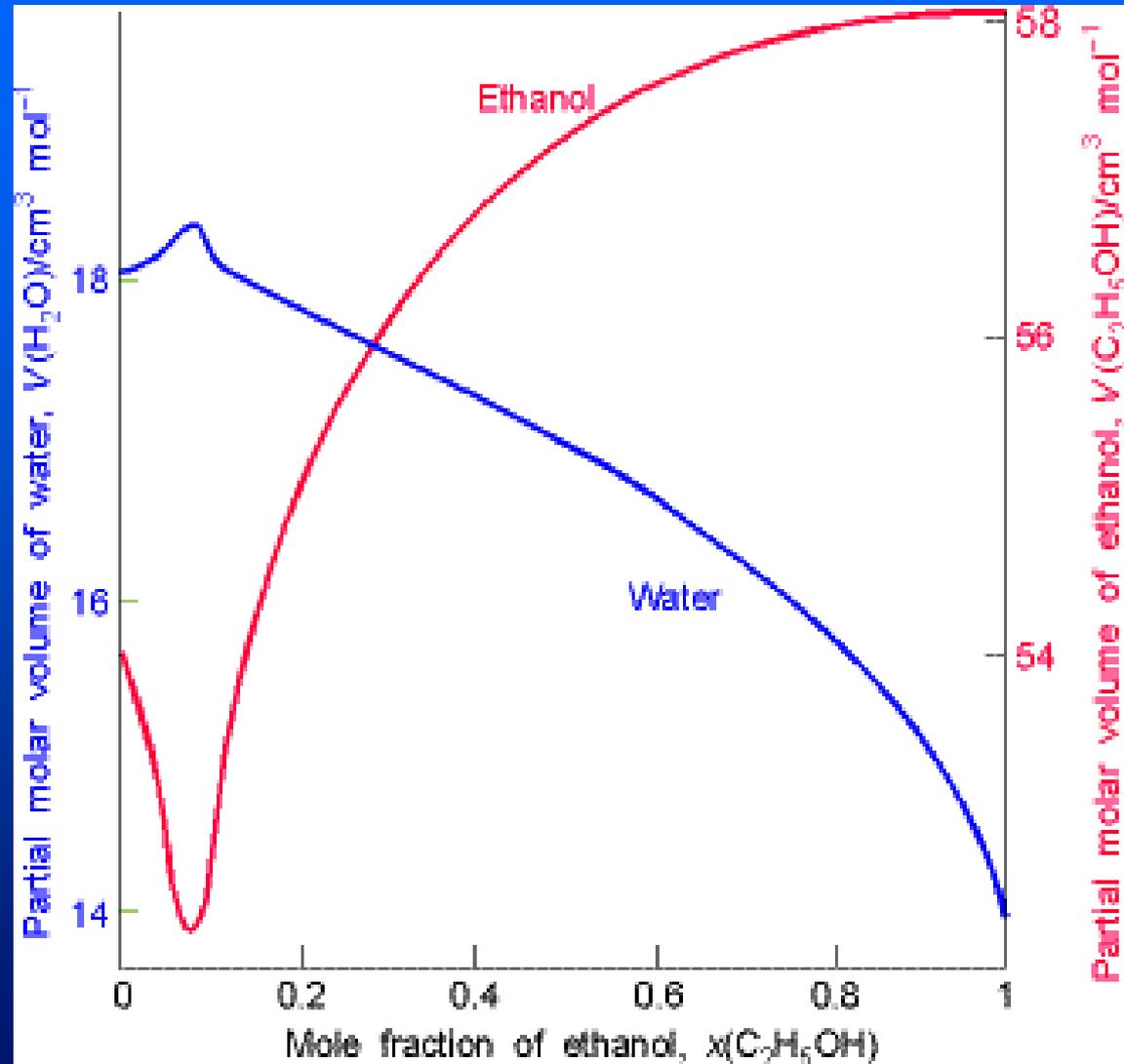
- Consideriamo solo due componenti
- Aggiungendo una sostanza **A** ad una miscela, il **Volume Totale** non aumenta in modo lineare (e puo' anche diminuire)
- Definiamo il **Volume Parziale Molare**:

$$V_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$



Volumi Molari Parziali

- Il **Volume Parziale Molare** di una sostanza A in una miscela, e' la variazione di volume per mole di A aggiunta ad un grande volume della miscela
- I Volumi Parziali Molari possono essere negativi (ex. $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)





Volumi Molari Parziali

- Per due componenti, tenendo costanti p e T il volume totale e' funzione di n_A e n_B : $V(n_A, n_B)$
- La variazione infinitesima e' (a p e T costanti)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B$$



$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$



Volumi Molari Parziali

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

■ Consideriamo una miscela di due gas ideali

■ $V = n_A RT/p + n_B RT/p$

▸ $V_A = RT/p$ $V_B = RT/p$



$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

Questa relazione e' vera in generale,
non solo per dei gas ideali

Potenziale Chimico



Il Potenziale Chimico

- Consideriamo il numero di moli una quantità variabile.
- Definiamo il potenziale chimico μ

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

- Dato che $G = n G_m$, per una sostanza pura

$$\mu = \left(\frac{\partial (n G_m)}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m$$



Il Potenziale Chimico

- Per una sostanza pura $\mu = G_m$
- Definiamo il potenziale chimico standard

$$\mu^\circ = \mu(T, 1 \text{ bar})$$

- Per un gas ideale possiamo scrivere

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

- Ricordatevi che p si intende $p/1 \text{ bar}$



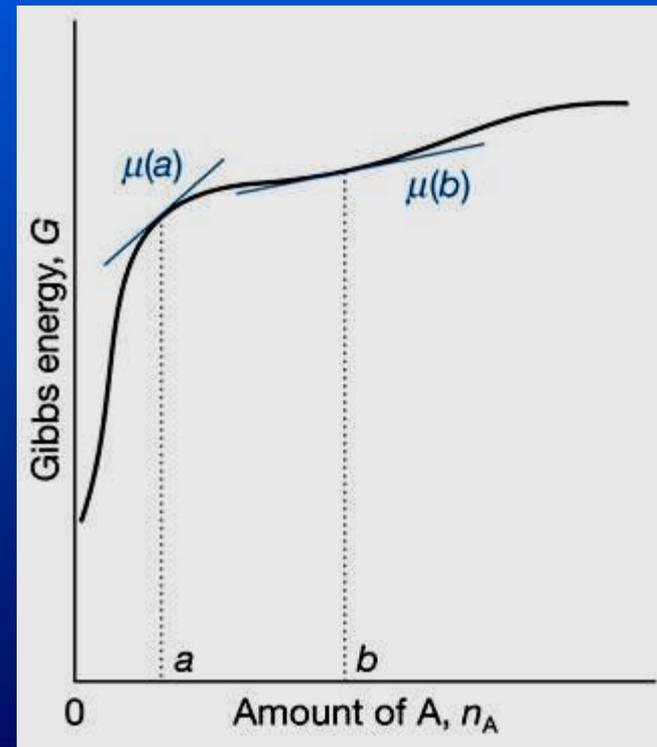
Energia di Gibbs Molare Parziale

- Il Concetto di grandezza molare parziale puo' venire esteso a tutte le funzioni termodinamiche
- Ad esempio, definiamo il **potenziale chimico** in una miscela come l'energia di **Gibbs Molare Parziale**

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$



$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$





Significato del Potenziale Chimico

- Considerando la variazione di composizione, l'energia di Gibbs è $G(T, p, n_A, n_B, \dots)$



$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

A concentrazione fissa

A p e T costanti

Equazione fondamentale della Termodinamica Chimica



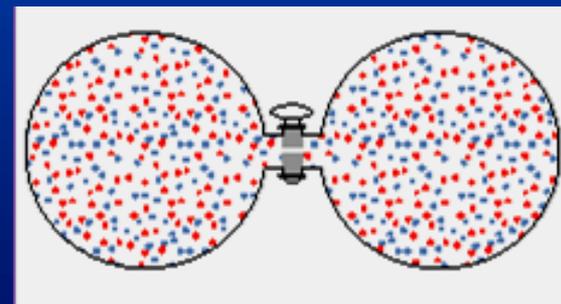
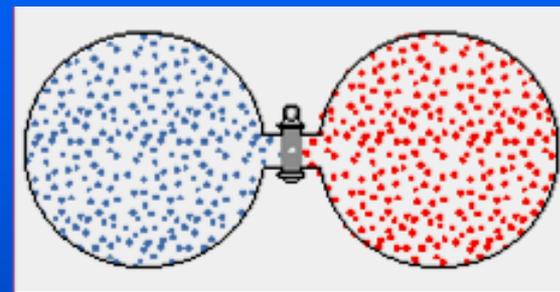
Termodinamica del Mescolamento

- Consideriamo due gas ideali in due recipienti, alla stessa temperatura e pressione

$$G \equiv n_A \mu_A + n_B \mu_B$$



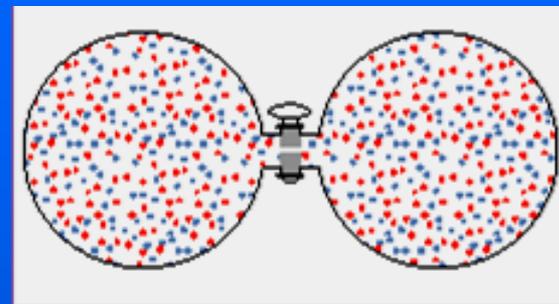
$$G = n_A (\mu_A^0 + RT \ln p) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln p)$$





Termodinamica del Mescolamento

- Dopo il mescolamento le pressioni parziali saranno p_A e p_B



$$G = n_A (\mu_A^0 + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln p_B)$$



$$\Delta_{mix} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$p = p_A + p_B$$

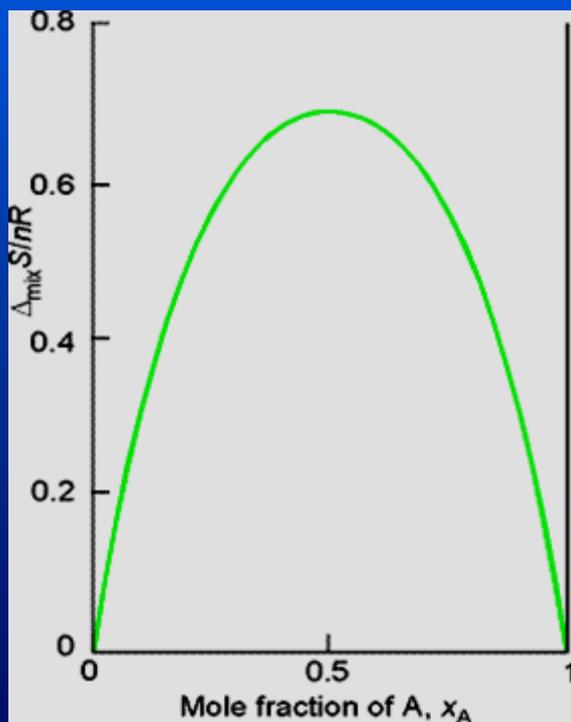
$$\Delta_{mix} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



Termodinamica del Mescolamento

$$\Delta_{mix} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

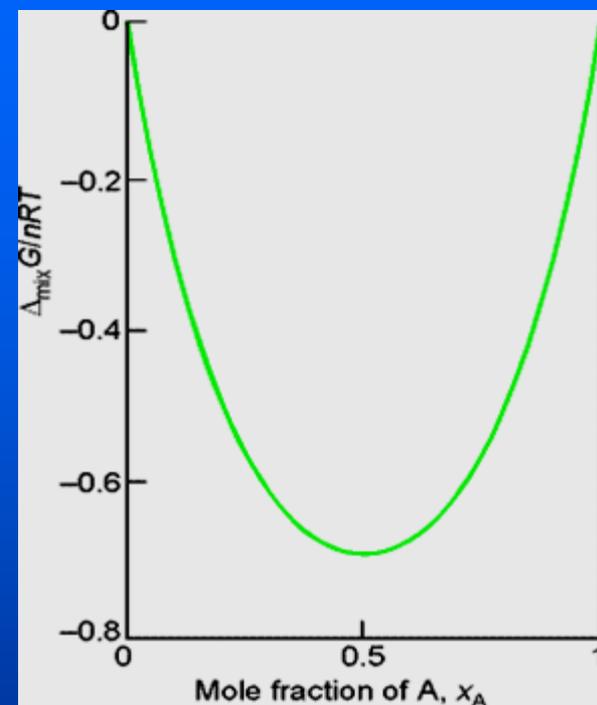
- Il mescolamento e' spontaneo



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S^y$$



$$\Delta_{mix} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$





Entalpia di Mescolamento

- Poiche' a T e p costanti, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Sostituendo le espressioni precedenti, notiamo che per un gas ideale $\Delta H = 0$
- Per dei gas ideali, il processo di mescolamento e' dovuto all'aumento di entropia.

The End