

Energia libera di Gibbs

$$G = H - TS$$

Derivate parziali dell'energia libera di Gibbs

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_k} dP + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} dn_k \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_k} &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_k} &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} &= \mu_k \end{aligned} \right\}$$

A pressione costante, l'energia libera di Gibbs diminuisce con la temperatura.

L'energia libera molare parziale una specie chimica corrisponde al suo potenziale chimico.

Sostanza pura

L'energia libera molare di Gibbs di una sostanza pura è uguale al potenziale chimico della sostanza pura.

$$G = \mu n \quad \tilde{G} = \mu$$

Miscela

L'energia libera molare parziale di Gibbs di k in una miscela è uguale al suo potenziale chimico nella miscela

$$G = \sum_k \mu_k n_k = \sum_k n_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} = \mu_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} = \mu_k$$

Sostanze pure

L'energia libera di Gibbs di una sostanza diminuisce all'aumentare della temperatura a pressione costante.

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T}\right)_{P,n} = -\tilde{S} \leq 0$$

L'entropia di una sostanza pura è sempre positiva e cresce all'aumentare della temperatura.

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{\tilde{C}_P}{T} \geq 0$$

Sostanze pure

Al crescere della temperatura, cresce TS , e ad H è sottratta sempre una maggiore quantità.

$$\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$$

L'entropia molare di un gas è maggiore dell'entropia liquida, e l'entropia di un liquido è maggiore di quella di un solido.

$$\tilde{S}_G > \tilde{S}_L > \tilde{S}_S$$

Stabilità, equilibri di fase di sostanze pure e transizioni di fase (P e T cost.)

Consideriamo differenti stati di aggregazione α e β della medesima sostanza pura (esempio: solido e liquido oppure liquido e vapore)

Se $\mu^\alpha > \mu^\beta$ allora la fase stabile è β .

In presenza di α si ha una trasformazione spontanea da α a β

$$\Delta G = G^\beta - G^\alpha = n(\mu^\beta - \mu^\alpha) < 0$$

Le due fasi sono in equilibrio quando i potenziali chimici sono uguali

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad \Rightarrow \quad \Delta G = n(\mu^\beta - \mu^\alpha) = 0$$

Transizione solido-liquido

L'entropia del liquido è maggiore delle entropia del solido $\tilde{S}_L > \tilde{S}_S$

La pendenza (derivata) dell'energia libera molare del liquido in funzione della temperatura è più negativa di quella del solido.

$$\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_{P,n} = -\tilde{S}_L < -\tilde{S}_S = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_{P,n}$$

A temperatura inferiori alla temperatura di fusione:

$$T < T_f \quad \mu_L > \mu_S$$

La fase solida è stabile.

La fase liquida è o instabile o metastabile.

Alla temperatura di fusione:

$$T = T_f \quad \mu_S = \mu_L$$

Entrambe le fasi sono stabili.

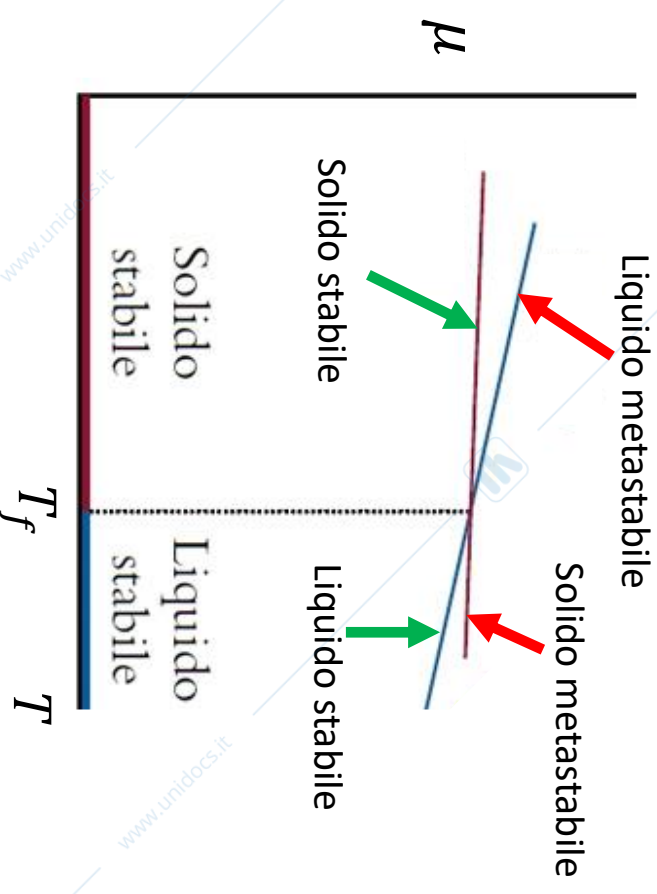
A temperature superiori alla temperatura di fusione:

$$T > T_f \quad \mu_S > \mu_L$$

La fase liquida è stabile.

La fase solida è o instabile o metastabile.

Pressione costante



Transizione liquido-vapore

L'entropia del vapore è maggiore delle entropia del liquido $\zeta_G > \zeta_L$

La pendenza (derivata) dell'energia libera molare del vapore in funzione della temperatura è più negativa di quella del liquido.

$$\left(\frac{\partial \mu_G}{\partial T} \right)_{P,n} = -\zeta_G < -\zeta_L = \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T} \right)_{P,n}$$

A temperatura inferiori alla temperatura di ebollizione:

$$T < T_b \quad \mu_G > \mu_L$$

La fase liquida è stabile.

La fase vapore è o instabile o metastabile.

Alla temperatura di ebollizione:

$$T = T_b \quad \mu_L = \mu_G$$

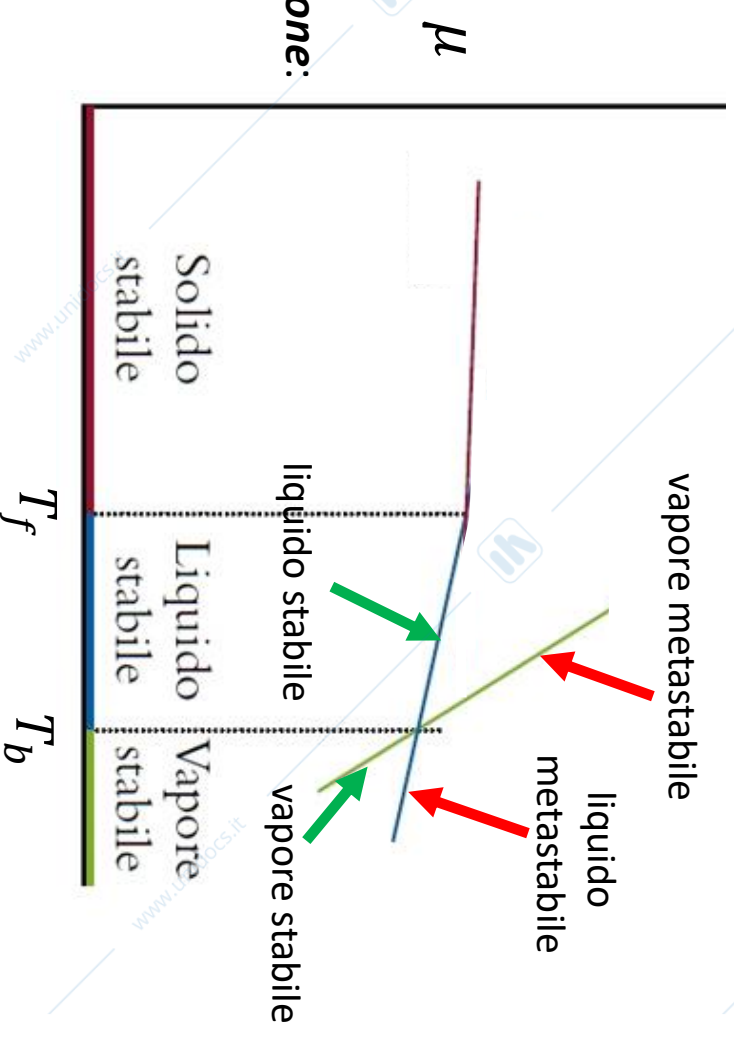
Entrambe le fasi sono stabili.

A temperature superiori alla temperatura di ebollizione:

$$T > T_b \quad \mu_L > \mu_G$$

La fase vapore è stabile.

La fase liquida è o instabile o metastabile.



Pressione costante

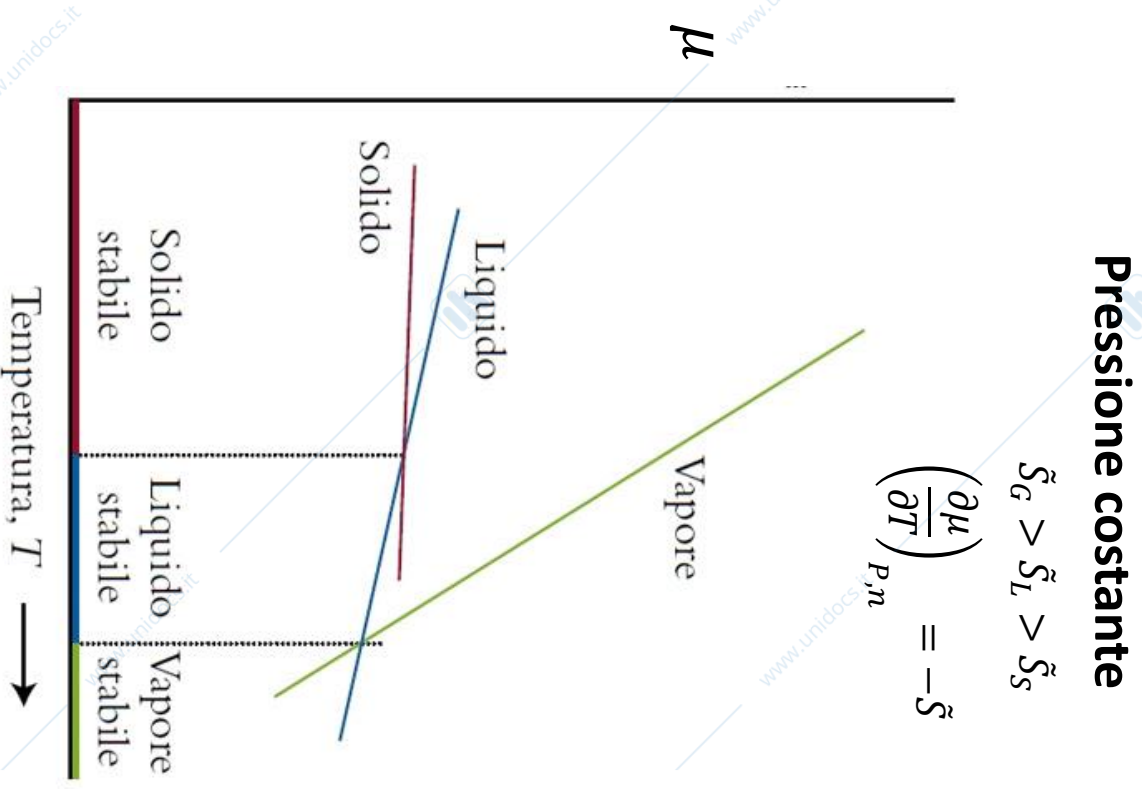
Transizioni solido-liquido e liquido-vapore

A bassa temperatura il potenziale chimico (energia libera molare) di un solido è minima, quindi un **liquido tende spontaneamente a congelare** ($\Delta G < 0$).

Aumentando la temperatura, l'energia libera molare del liquido decresce più rapidamente di quella del solido fino a diventare inferiore, **la sostanza tende a fondere spontaneamente**.

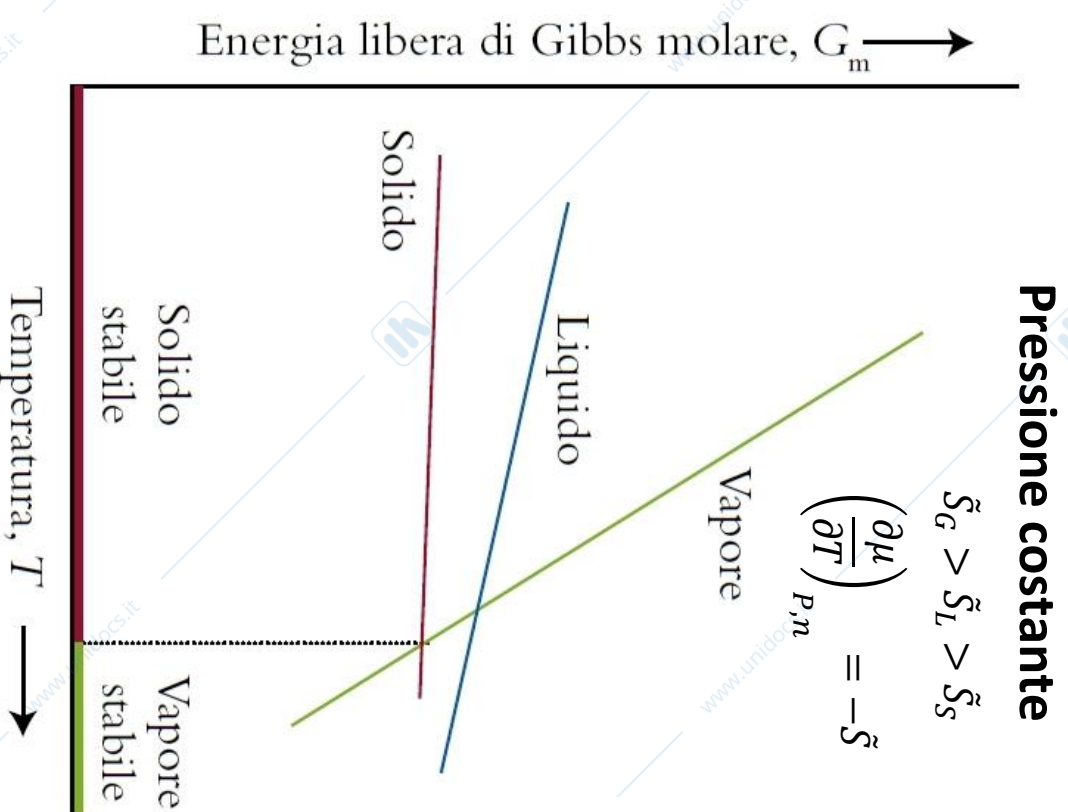
A temperature maggiori l'energia libera molare del gas diventa minore di quella del liquido, **la sostanza vaporizza spontaneamente**.

Gli andamenti delle tre curve variano da sostanza a sostanza.



Sublimazione

A basse pressioni, è possibile che la curva del liquido non sia mai la più bassa ad alcuna temperatura. In questo caso si ha la transizione diretta dal solido al vapore (sublimazione).



Equilibrio bifasico di una sostanza pura

In una sostanza pura in presenza di un equilibrio bifasico, **la temperatura e la pressione non sono indipendenti**. Per mantenere l'equilibrio, cioè uguaglianza dei potenziali chimici (energia libera molare), se varia la temperatura deve variare anche la pressione.

$$\text{Fusione} \quad \mu^S(T, P) = \mu^L(T, P) \quad \Rightarrow \quad P = P(T)$$

$$\text{Ebollizione} \quad \mu^L(T, P) = \mu^V(T, P) \quad \Rightarrow \quad P = P(T)$$

$$\text{Sublimazione} \quad \mu^S(T, P) = \mu^V(T, P) \quad \Rightarrow \quad P = P(T)$$

La pressione di un vapore in equilibrio con la sua fase condensata è detta tensione di vapore (o pressione di vapore).

Tensione di vapore

La tensione di vapore dipende dall'intensità delle forze intermolecolari. Elevate forze di attrazione nella fase condensata, riducono la tensione di vapore.

- I solidi hanno tensioni di vapore basse.

A 1000 K la tensione di vapore del ferro è $7 \times 10^{-17} \text{ mmHg}$

Alcuni solidi hanno un odore rilevabile, lo iodio a 25°C a una tensione di vapore (sublimazione) di 0,305 mmHg.

- La tensione di vapore dei liquidi è molto maggiore di quella dei solidi.
- I liquidi con un'elevata tensione di vapore sono detti volatili.
- I composti capaci di legami a idrogeno sono meno volatili dei composti molecolari aventi massa molare comparabile non in grado di formare legami idrogeno.

Energia libera molare di una sostanza pura

L'energia libera molare di Gibbs di una sostanza pura è uguale al potenziale chimico della sostanza pura.

$$G = n\mu \quad \tilde{G} = \mu$$

Il differenziale totale dell'energia libera è

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

L'energia libera molare è intensiva, non dipende dalle moli.

$$dG = d(\mu n) = nd\mu + \mu dn$$

$$nd\mu + \cancel{\mu dn} = -SdT + VdP + \cancel{\mu dn} \Rightarrow$$

$$d\tilde{G} = d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$$

Consideriamo due fasi α e β di una sostanza pura, la variazione dei potenziali chimici (energia libera molare delle fasi) dipende dalla temperatura e dalla pressione.

$$d\mu^\alpha = -\tilde{S}^\alpha dT^\alpha + \tilde{V}^\alpha dP^\alpha \quad \text{e} \quad d\mu^\beta = -\tilde{S}^\beta dT^\beta + \tilde{V}^\beta dP^\beta$$

Se le due fasi sono in equilibrio allora

$$T \equiv T^\alpha = T^\beta \quad P \equiv P^\alpha = P^\beta \quad \mu^\alpha = \mu^\beta$$

Per mantenere l'uguaglianza tra i potenziali chimici, una variazione della temperatura richiede anche una variazione della pressione. Se si impone l'equilibrio di fase, pressione e temperatura non sono indipendenti.

$$dT \equiv dT^\alpha = dT^\beta \quad dP \equiv dP^\alpha = dP^\beta \quad d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

$$-\tilde{S}^\alpha dT + \tilde{V}^\alpha dP = -\tilde{S}^\beta dT + \tilde{V}^\beta dP$$

Equazione di Clausius-Clapeyron (1834-1850)

$$-\tilde{S}^\alpha dT + \tilde{V}^\alpha dP = -\tilde{S}^\beta dT + \tilde{V}^\beta dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}^\beta - \tilde{S}^\alpha}{\tilde{V}^\beta - \tilde{V}^\alpha}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}}{\Delta\tilde{V}} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T\Delta\tilde{V}}$$

Transizione solido-liquido (fusione)

$\Delta_{fus} \tilde{V}$ è piccolo, la pendenza $\frac{dP}{dT}$ è elevata.

Trascurando la dipendenza di $\Delta_{fus} \tilde{V}$ e $\Delta_{fus} \tilde{H}$ dalla temperatura

$$dP = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{\Delta_{fus} \tilde{V}} \frac{dT}{T} \quad P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{\Delta_{fus} \tilde{V}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Transizione liquido-vapore

Assumendo il comportamento del vapore ideale e trascurabile il volume del liquido

$$\tilde{V}_V \cong \frac{RT}{P} \quad \tilde{V}_V \gg \tilde{V}_L \quad \Rightarrow \quad \Delta_{vap} \tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_L \cong \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{T \Delta_{vap} \tilde{V}} = \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{T \frac{RT}{P}} \quad \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{RT^2} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{RT^2}$$

Trascurando la variazione dell'entalpia di vaporizzazione con la temperatura, integrando si ottiene

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \cong \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

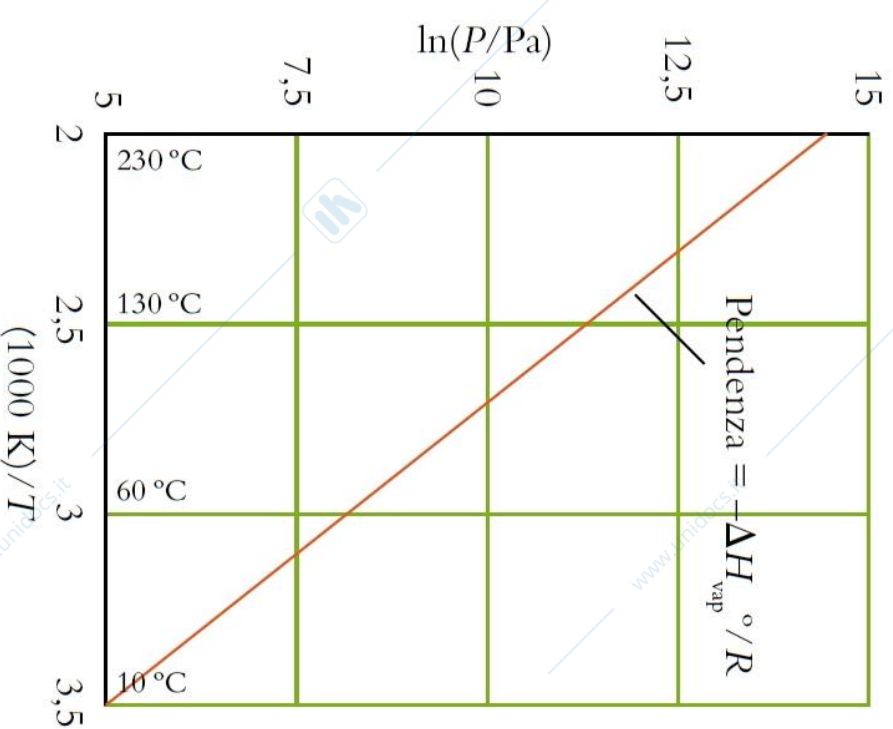
L'equazione di Clausius-Clapeyron ha una forma generale a due parametri ottenibile per regressione da dati sperimentali:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\Delta_{vap}\tilde{H}}{RT_0} - \frac{\Delta_{vap}\tilde{H}}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

Più spesso si introduce un terzo parametro per regredire meglio i dati sperimentali.

Legge di Antonie

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = A - \frac{B}{C + T}$$



Transizione solido-vapore (sublimazione)

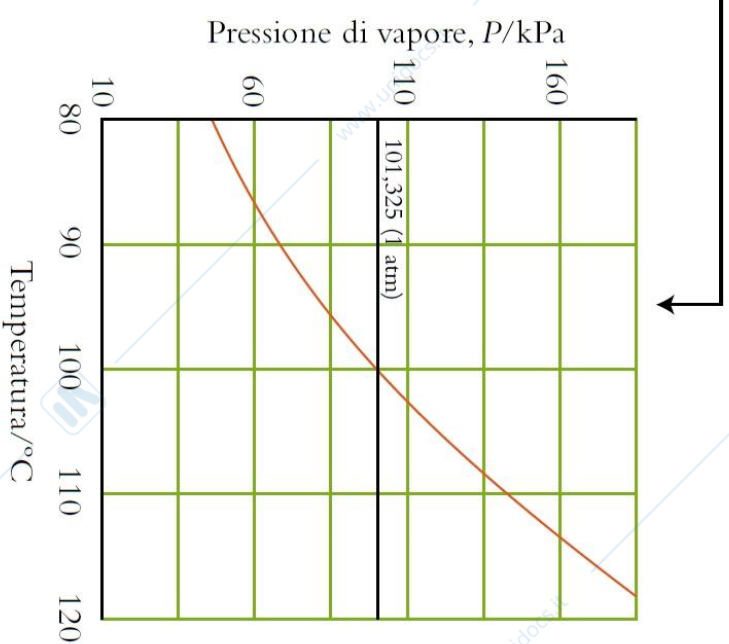
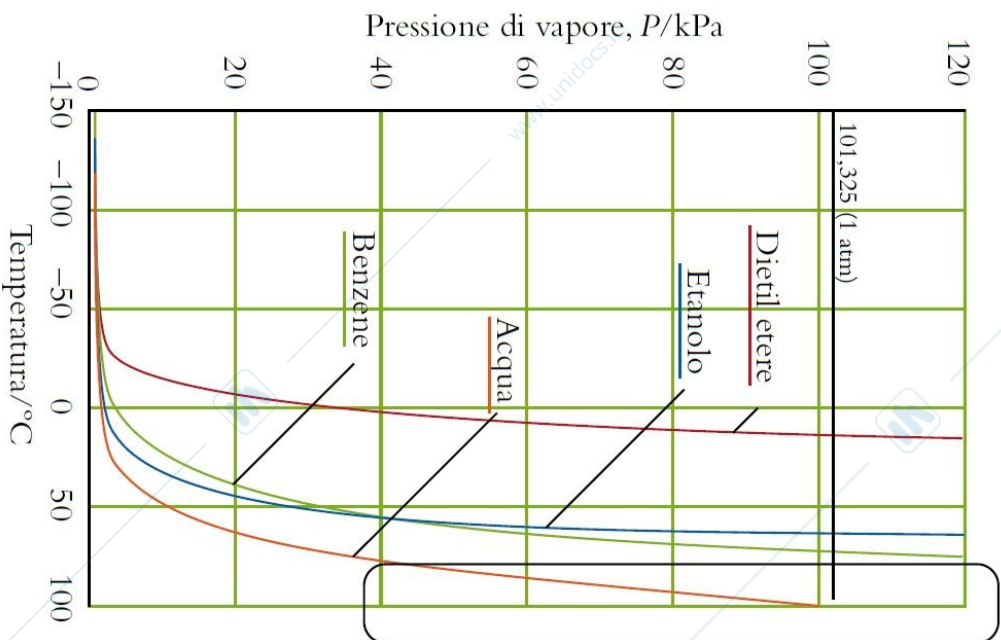
Le assunzioni fatte per l'equilibrio liquido-vapore valgono anche nel caso di equilibrio solido-vapore

$$\tilde{V}_V \cong \frac{RT}{P} \quad \tilde{V}_V \gg \tilde{V}_S \quad \Rightarrow \quad \Delta_{sub} \tilde{V} = \tilde{V}_V - \tilde{V}_S \cong \frac{RT}{P}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub} \tilde{H}}{RT^2}$$

Trascurando la variazione dell'entalpia di sublimazione e con la temperatura, integrando

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta_{sub} \tilde{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



La tensione di vapore aumenta rapidamente con la temperatura.

L'entalpia di vaporizzazione dell'etanolo è maggiore di quella del benzene, la tensione di vapore cresce più rapidamente.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \tilde{H}}{RT^2}$$

Temperatura di fusione

La temperatura di fusione è poco influenzata dalla pressione. Entrambe le fasi sono condensate e la variazione di volume è minima (dP/dT elevato)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T \Delta_{fus} \tilde{V}} = \frac{\Delta_{fus} \hat{H}}{T \Delta_{fus} \hat{V}}$$

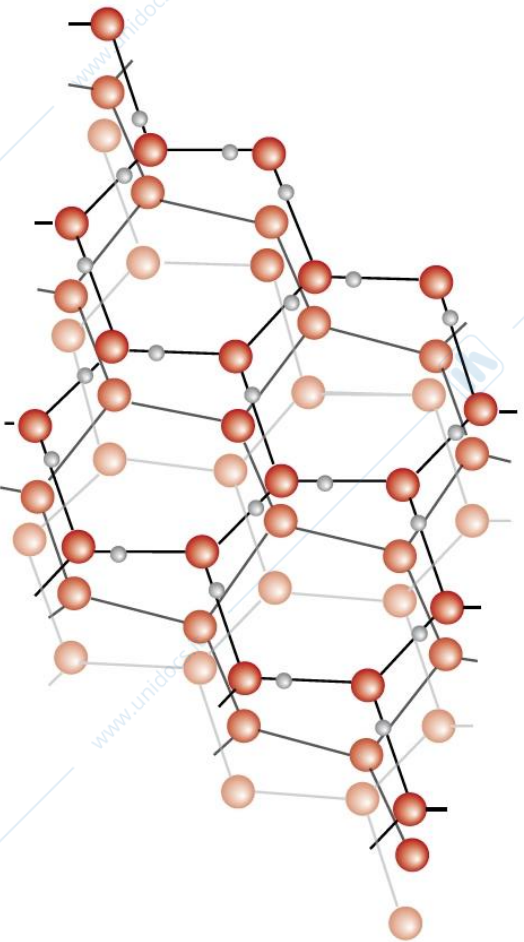
La **variazione di volume è normalmente positiva**, alla maggiore mobilità molecolare del liquido corrisponde un volume maggiore. In alcuni casi come l'acqua, la variazione di volume è negativa.

Se il liquido è meno denso del solido ($\Delta_{fus} \tilde{V} > 0$), il punto di fusione aumenta all'aumentare della pressione

$$\Delta_{fus} \hat{V} > 0 \Rightarrow \hat{V}_L > \hat{V}_S \Rightarrow \rho_S = 1/\hat{V}_S > \rho_L = 1/\hat{V}_L \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

Se il liquido è più denso del solido ($\Delta_{fus} \tilde{V} < 0$), il punto di fusione diminuisce all'aumentare della pressione

$$\rho_S < \rho_L \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$$



Struttura del ghiaccio
 I legami a idrogeno creano
 una disposizione esagonale.
 Il reticolo ha una struttura
 molto aperta.

$$P_S < P_L \quad \Rightarrow \quad \Delta f_{fus} \tilde{V} < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} < 0$$

Diagramma di stato dell'acqua

All'aumentare della pressione
il punto di fusione si riduce
leggermente.

Il liquido è più denso del solido.

$$\Delta_{fus} \tilde{V} < 0$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T \Delta_{fus} \tilde{V}} < 0$$

La pendenza della linea solido liquido è negativa

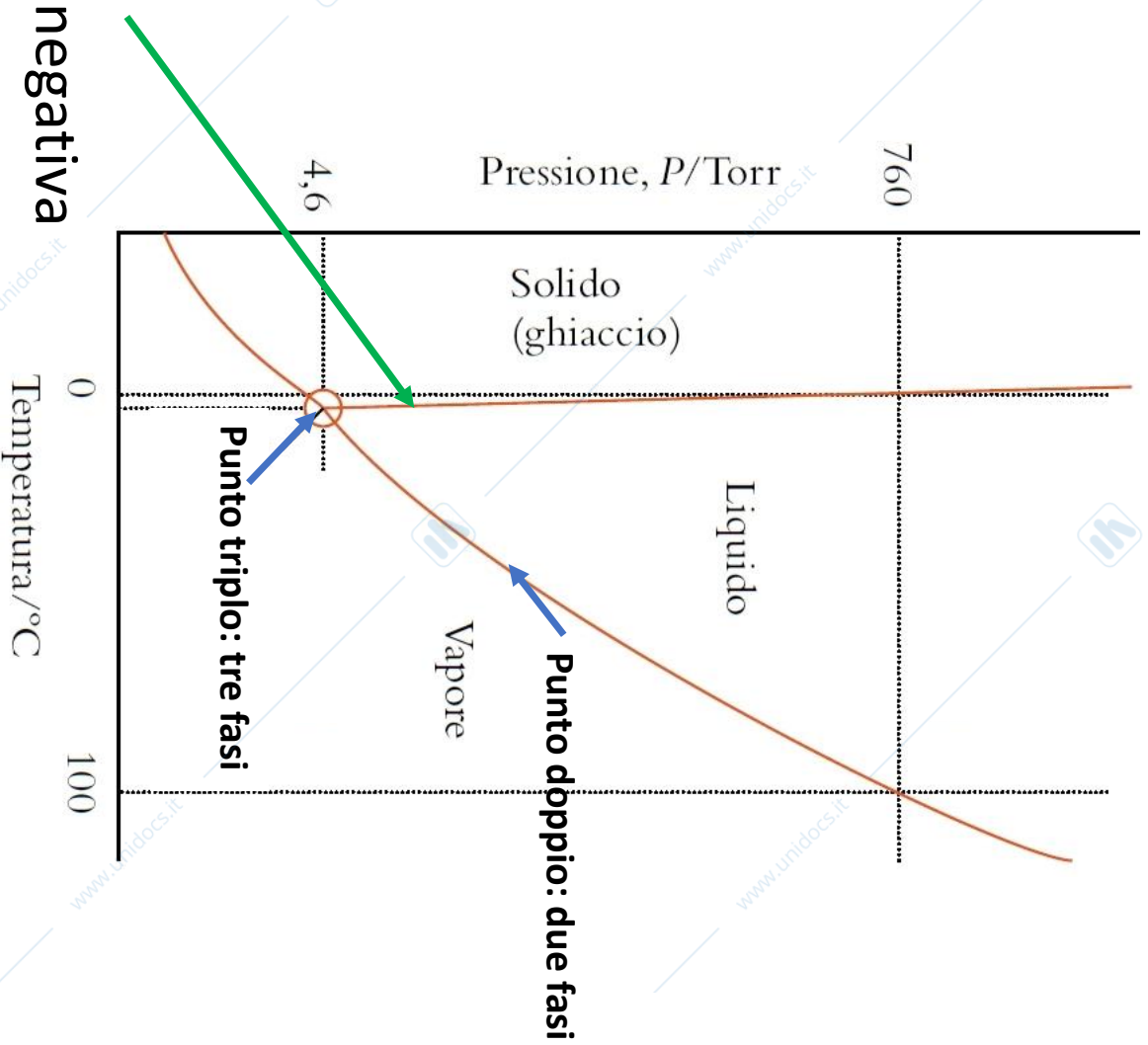


Diagramma di stato del diossido di carbonio

All'aumentare della pressione
il punto di fusione aumenta.

Il liquido è meno denso del solido.

$$\Delta_{fus} \tilde{V} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T \Delta_{fus} \tilde{V}} > 0$$

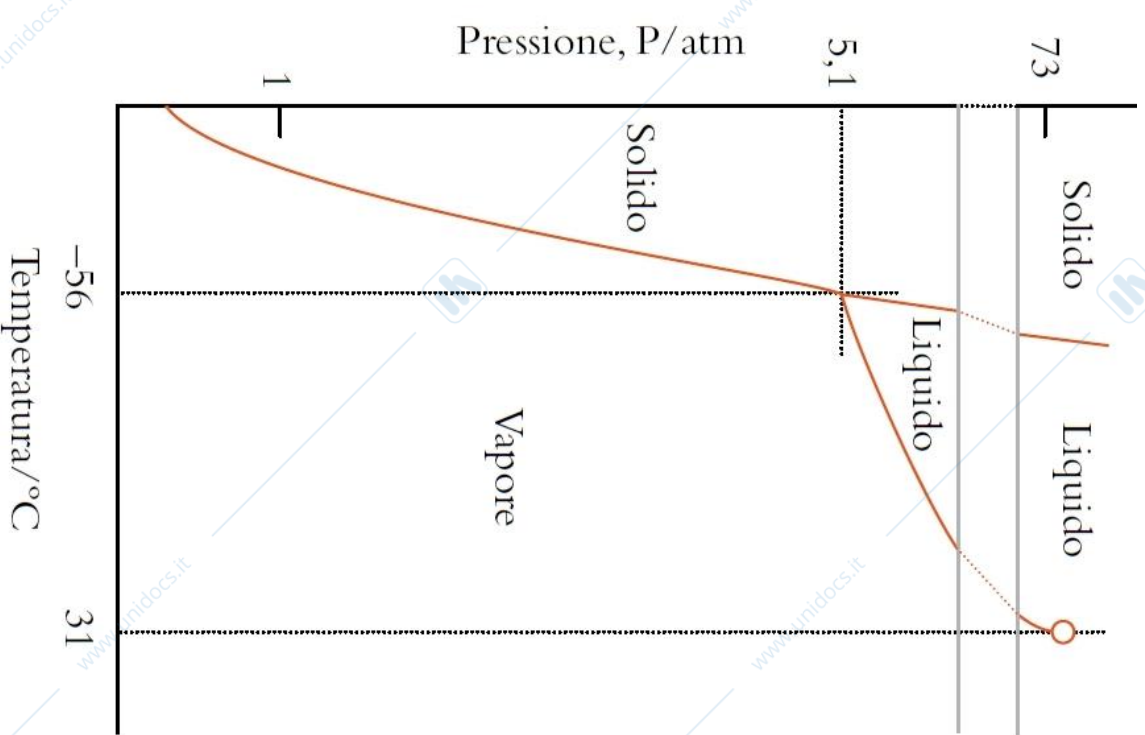


Diagramma di stato dello zolfo

Due fasi solide e tre punti tripli.

Scala delle pressioni logaritmica

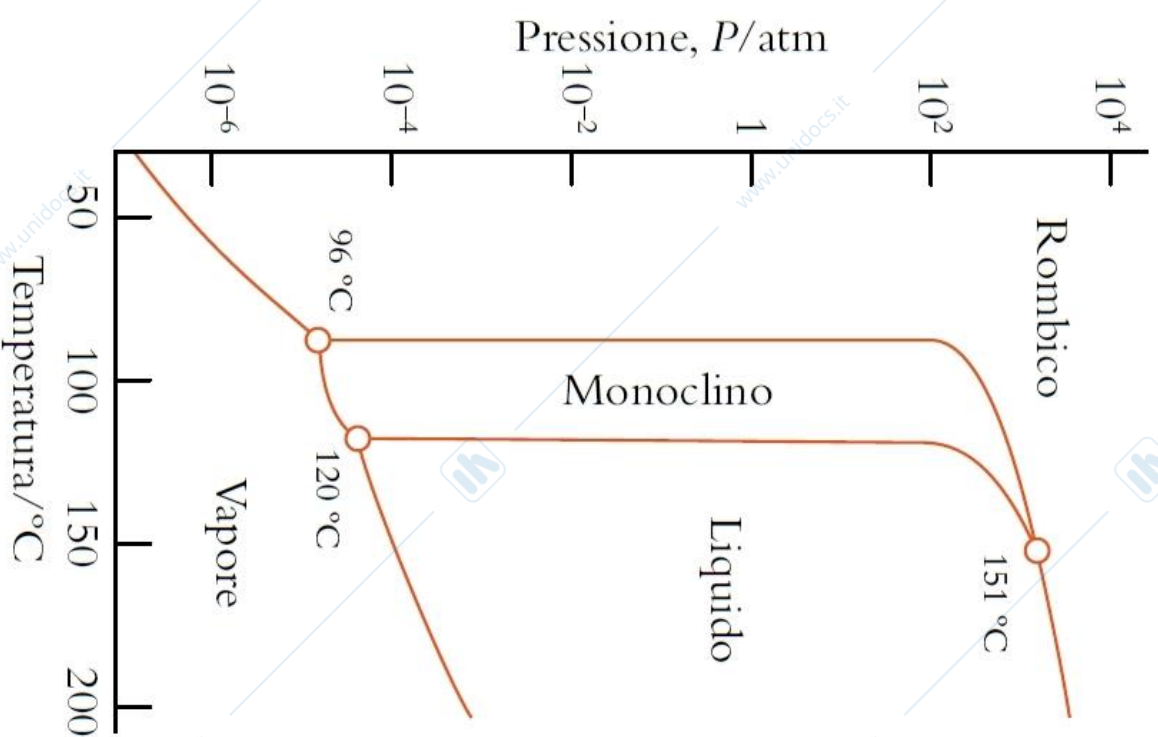


Diagramma di stato dell'acqua

Scala delle pressioni logaritmica

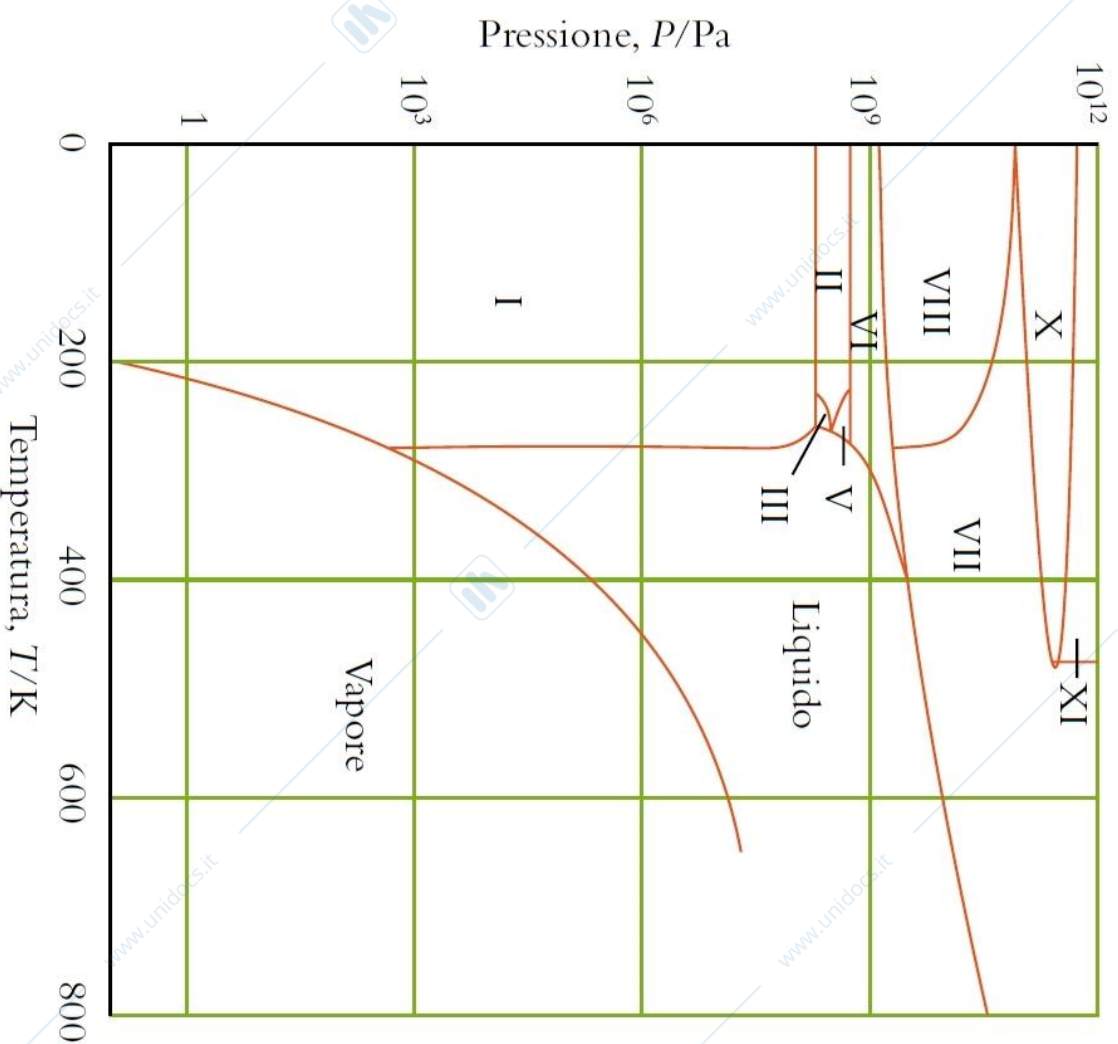
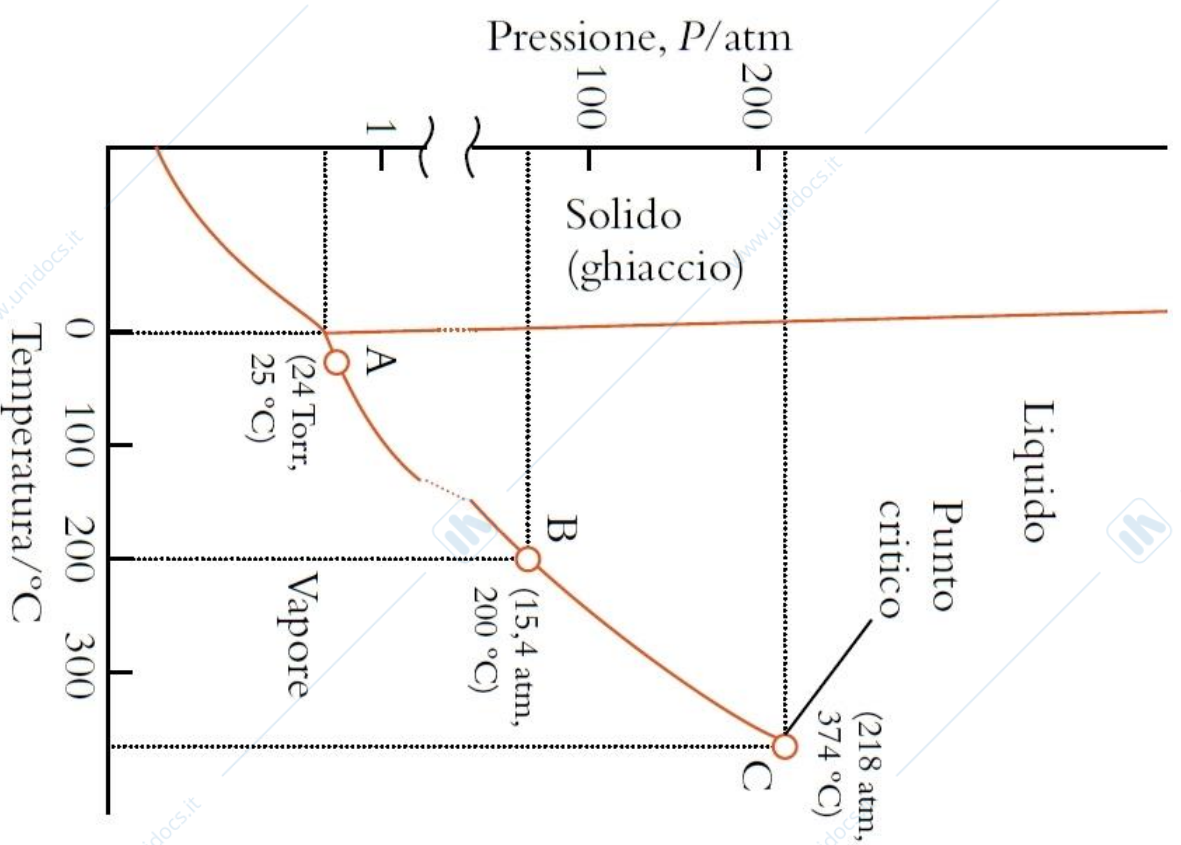
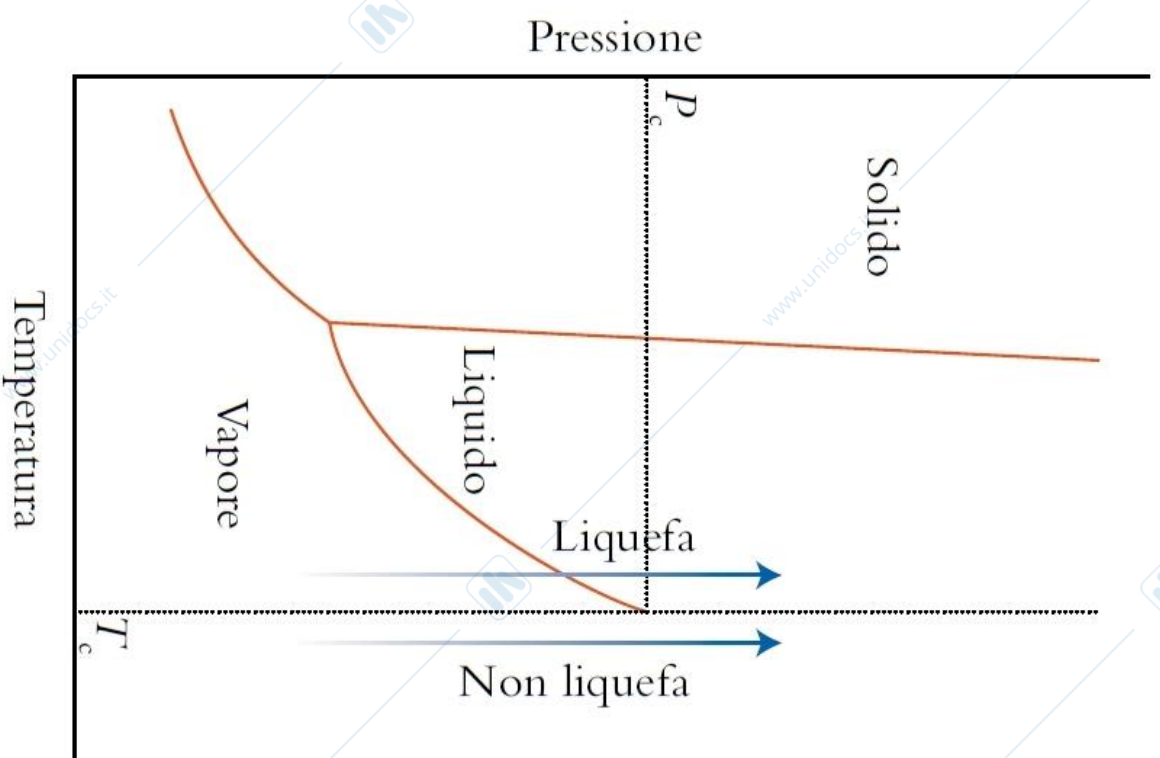


Diagramma di stato dell'acqua

Regione prossima al punto critico dettagliata



A temperature superiori alla temperatura critica non è possibile liquefare un gas



Potenziale chimico e composizione

L'energia libera di Gibbs è funzione della temperatura, della pressione e del numero di moli, per cui anche i potenziali chimici essendo delle derivate dipendono dalle medesime variabili

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad \Rightarrow \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} = \mu_k(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Se si raddoppia la quantità di materia del sistema, l'energia libera raddoppia, ma i potenziali chimici, essendo variabili intensive, restano invariati

$$\begin{aligned} G(T, P, 2n_1, 2n_2, \dots, 2n_c) &= 2G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \\ \mu_k(T, P, 2n_1, 2n_2, \dots, 2n_c) &= \mu_k(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \end{aligned}$$

In generale, per un qualsiasi numero positivo λ

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_C) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_C)$$

$$\mu_k(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_C) = \mu_k(T, P, n_1, n_2, \dots, n_C)$$

Ponendo λ uguale al reciproco delle moli totali $1/n$ (n moli totali)

$$\mu_k \left(T, P, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots, \frac{n_C}{n} \right) = \mu_k(T, P, x_1, x_2, \dots, x_C)$$

Solo C-1 frazioni molari sono indipendenti

$$\sum_{k=1}^C x_k = 1 \quad \text{allora} \quad x_C = 1 - \sum_{k=1}^{C-1} x_k \quad \Rightarrow \quad \mu_k = \mu_k(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1})$$

Abbiamo quindi che note le C+1 variabili $T, P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$ è possibile determinare tutte le C+2 variabili intensive $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_C$.

Temperatura, pressione e potenziali chimici non sono variabili indipendenti.

Regola delle fasi di Gibbs

La regola delle fasi di Gibbs consente di determinare la varianza di un sistema, cioè:

- le variabili intensive da specificare per determinare lo stato termodinamico di un sistema a meno della sua estensione;
- le variabili intensive che si possono variare in modo indipendente senza alterare il numero e il tipo di fasi presenti.

La varianza è uguale al **numero di variabili intensive necessarie per specificare ciascuna fase del sistema diminuito del numero di equazioni necessaria per imporre l'equilibrio.**

Se si hanno p fasi, il **numero di variabili intensive necessarie per specificare ciascuna fase all'equilibrio** è

$$\begin{array}{l}
 T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{C-1}^\alpha \\
 T^\beta, P^\beta, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{C-1}^\beta \\
 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\
 T^p, P^p, x_1^p, x_2^p, \dots, x_{C-1}^p
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 C + 1 \\
 C + 1 \\
 \dots \\
 C + 1
 \end{array} \right\} \Rightarrow N_{\text{variabili}} = p(C + 1)$$

Il numero di equazioni di equilibrio è

$$\left. \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta = \dots = T^p \quad p - 1 \\ P^\alpha = P^\beta = \dots = P^p \quad p - 1 \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p \quad p - 1 \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^p \quad p - 1 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \dots = \mu_C^p \quad p - 1 \end{array} \right\} \Rightarrow (p - 1)(C + 2)$$

Se si hanno reazioni chimiche, si hanno le seguenti R equazioni di equilibrio chimico

$$\sum_{i=1}^C \nu_i^r \mu_i = 0 \quad r = 1..R$$

R: reazioni chimiche indipendenti

$$N_{\text{variabili}} = p(C + 1)$$

$$N_{\text{equazioni}} = (p - 1)(C + 2) + R$$

Il numero di gradi di libertà (varianza) è

$$N_f = N_{\text{variabili}} - N_{\text{equazioni}} = p(C + 1) - (p - 1)(C + 2) - R = C - R + 2 - p$$

Regola delle fasi di Gibbs: $N_f = C - R + 2 - p$

C – R : componenti chimici indipendenti

p : fasi

Sistema a un componente

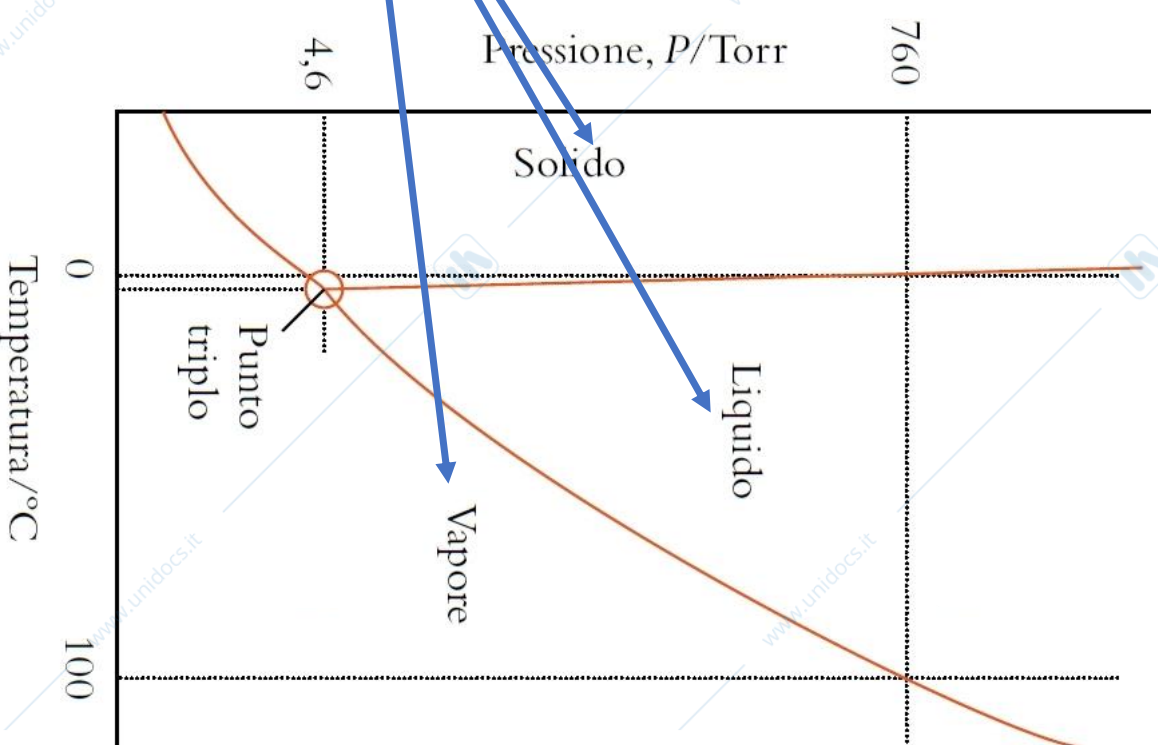
$$C = 1 \quad R = 0 \quad N_f = 3 - p$$

$$p = 1 \text{ (una fase)} \quad N_f = 2 \text{ (bivalente)}$$

Si possono variare in modo indipendente P e T .

Il potenziale chimico è definito da P e T ($\mu = \mu(T, P)$).

Nel digramma TP le regioni monofasiche sono rappresentate da delle *superfici*.



$$C = 1 \quad R = 0 \quad f = 3 - p$$

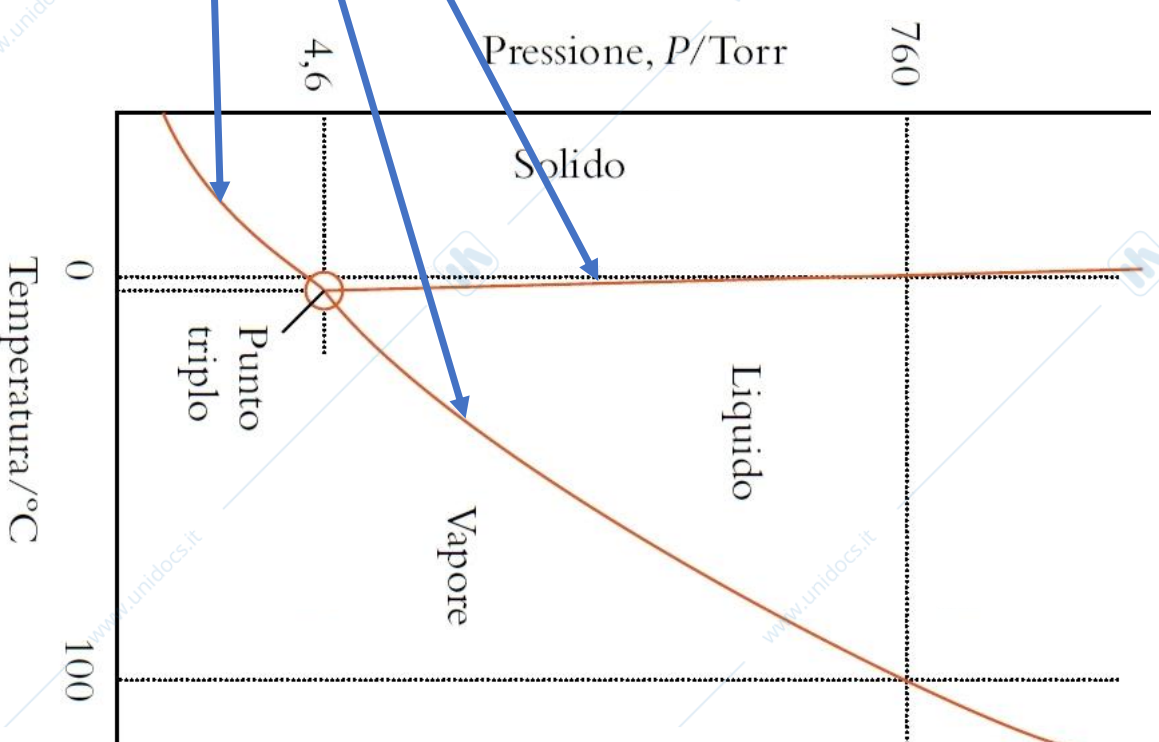
$p = 2$ (due fasi in equilibrio)

$N_f = 1$ (monovariante)

L'equilibrio bifase implica una relazione tra la pressione e la temperatura.

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) \Rightarrow P = P(T)$$

Nel digramma TP le zone bifasiche sono rappresentate da delle linee.



$$C = 1 \quad R = 0 \quad f = 3 - p$$

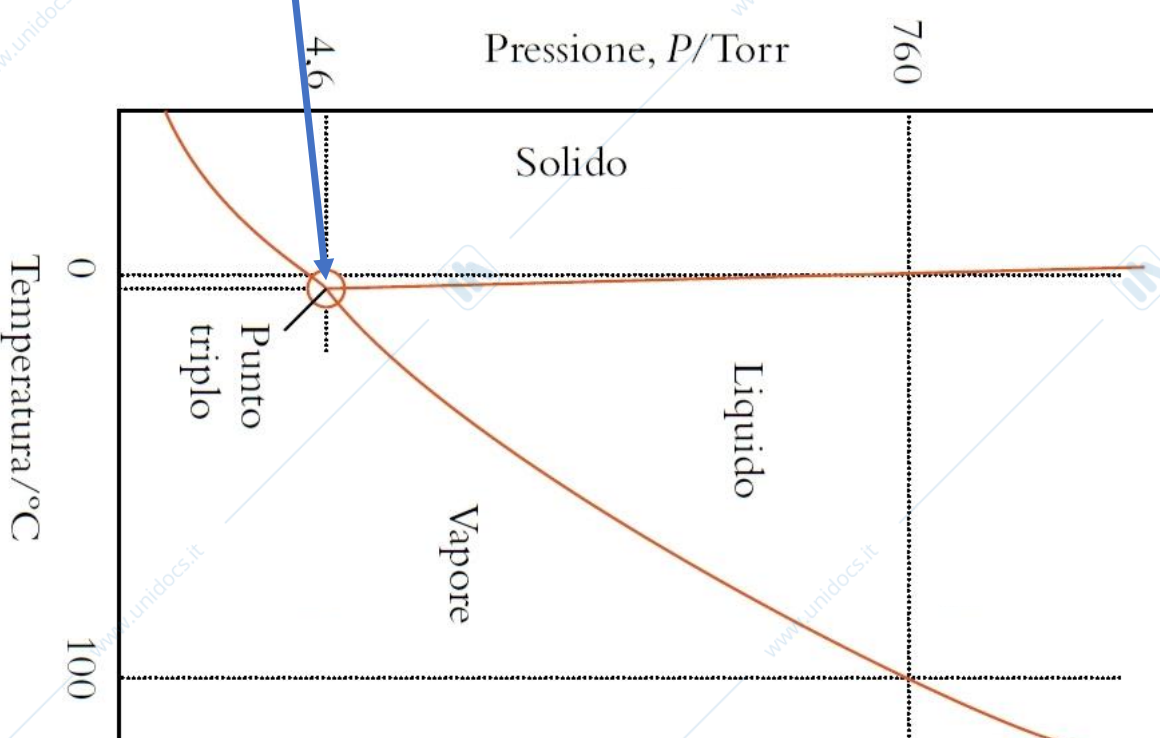
$p = 3$ (*tre fasi in equilibrio*)

$N_f = 0$ (*invariante*)

L'equilibrio delle tre fasi implica sia la pressione sia la temperatura.

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) = \mu^\gamma(T, P) \Rightarrow T_t, P_t$$

Nel digramma TP , tre fasi in equilibrio sono rappresentate da un punto (punto triplo).



Equilibrio dinamico

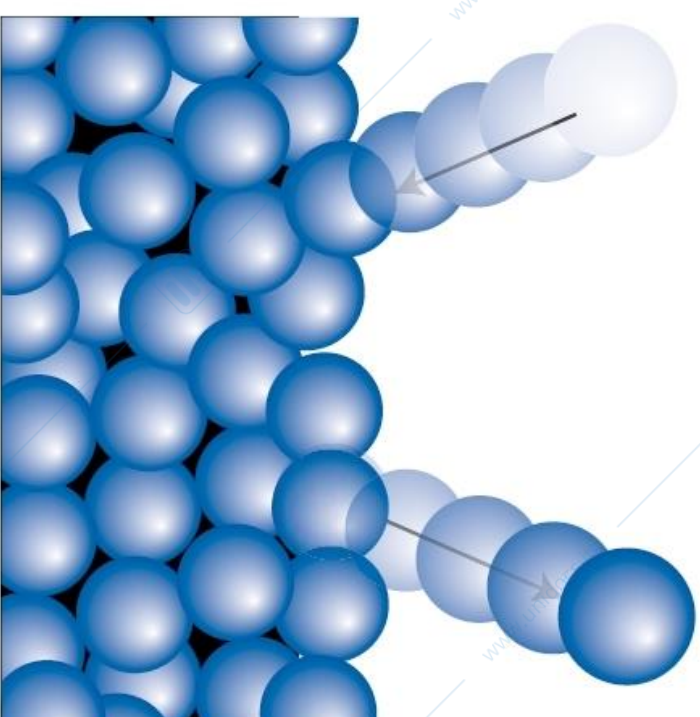
In condizioni di equilibrio dinamico, i processi diretti e inversi continuano a livello microscopico annullandosi reciprocamente. ***Il processo diretto e quello inverso avvengono alla medesima velocità.***

Esempi

Equilibrio termico: il trasferimento di energia termica è sempre presente a livello microscopico; il flusso di calore avviene in entrambe le direzioni, ma il flusso netto è nullo.

Equilibrio chimico: i reagenti continuano a produrre i prodotti e i prodotti, tramite la reazione inversa, si convertono in reagenti.

Liquido e vapore in equilibrio dinamico
La velocità di evaporazione è uguale a quella
quella di condensazione.



Legge di Raoult

La tensione di vapore di un solvente è proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione.

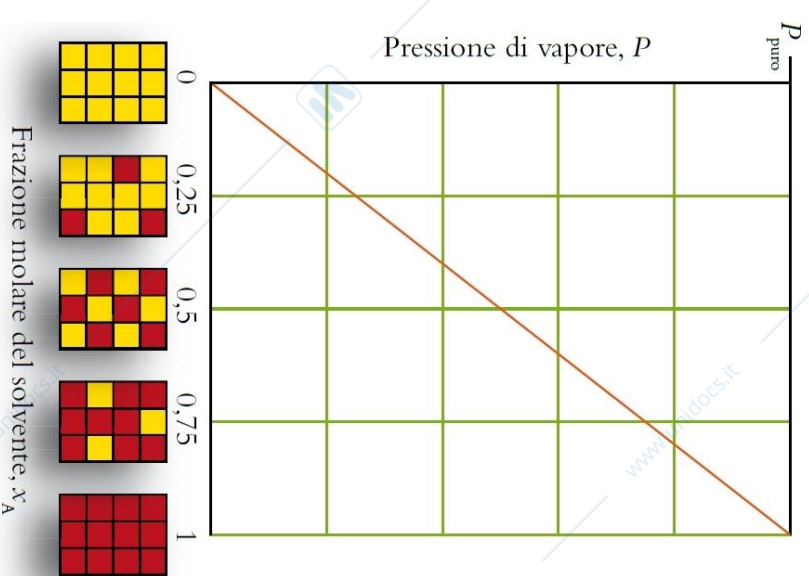
$$P_A = x_A P_A^*$$

P_A : tensione di vapore del liquido A nella miscela

x_A : frazione molare di A

P_A^* : tensione di vapore del liquido A puro

L'equazione si applica alle miscele di liquidi volatili.



L'abbassamento di tensione di vapore di un liquido in una miscela può essere spiegato in termini cinetici.

La velocità di fuga dalla fase liquida (velocità di evaporazione) di un componente A è proporzionale al numero di molecole presenti nell'interfaccia liquido-vapore. Poiché in un liquido omogeneo, il numero di molecole di una specie chimica all'interfaccia è proporzionale alla sua frazione molare, **la velocità di evaporazione è proporzionale alla frazione molare.**

Le molecole che sono in fase vapore possono essere catturate dal liquido impattando in qualsiasi punto della superficie dell'interfaccia liquido-vapore. Se si trascura l'effetto della concentrazione sulle forze intermolecolari, allora **la velocità di condensazione è proporzionale alla pressione parziale del vapore.**

Per un liquido puro la velocità di evaporazione è uguale a quella di condensazione quando

$$P_A = P_A^*$$

In una miscela, trascurando la variazione delle interazioni molecolari, l'unico effetto è sulla velocità di evaporazione a causa della minore concentrazioni di molecole in superficie:

$$1 \times P_A^* \Rightarrow x_A P_A^*$$

All'equilibrio

$$P_A = x_A P_A^*$$

Soluzioni/miscela ideali

Una miscela di liquidi in cui tutti i componenti seguono **la legge di Raoult per tutte le composizioni** è una **soluzione ideale**.

Nel caso di una miscela binaria ideale

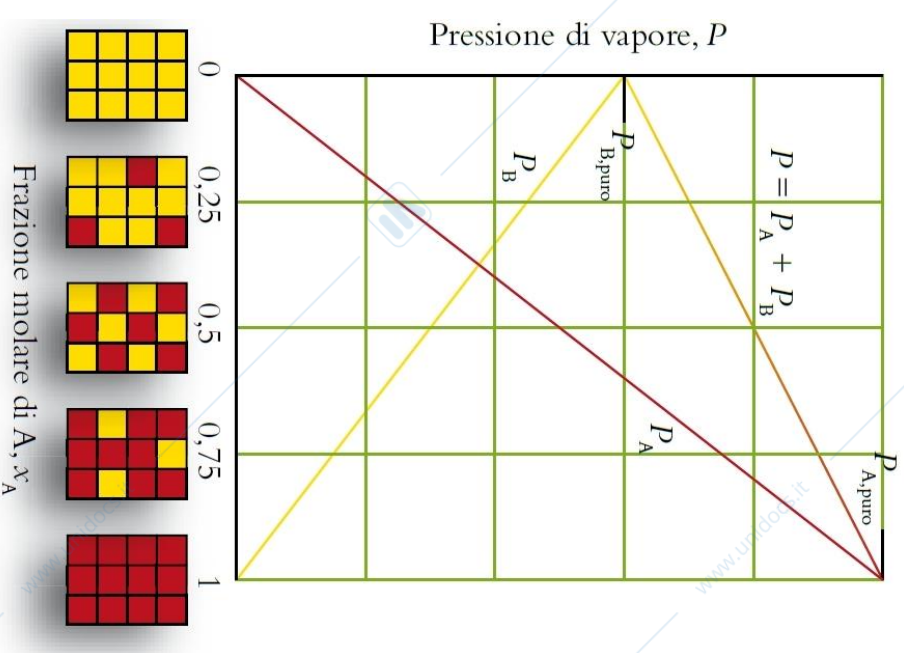
$$P_A = x_A P_A^* \quad e \quad P_B = x_B P_B^*$$

Assumendo un comportamento ideale della fase gassosa

$$\gamma_A P = x_A P_A^* \quad e \quad \gamma_B P = x_B P_B^*$$

$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^* = P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*)$$

$$\gamma_A = x_A \frac{P_A^*}{P} = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*)}$$



La legge di Raoult è una legge limite

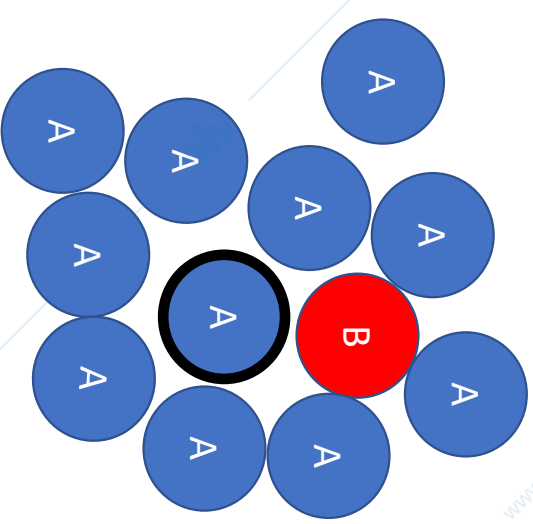
Anche in una soluzione reale, *i componenti liquidi tendono a seguire la legge di Raoult quando la loro frazione molare è prossima a uno.*

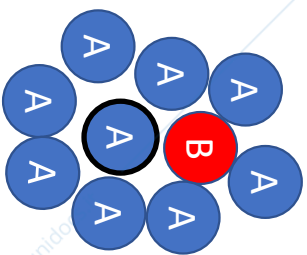
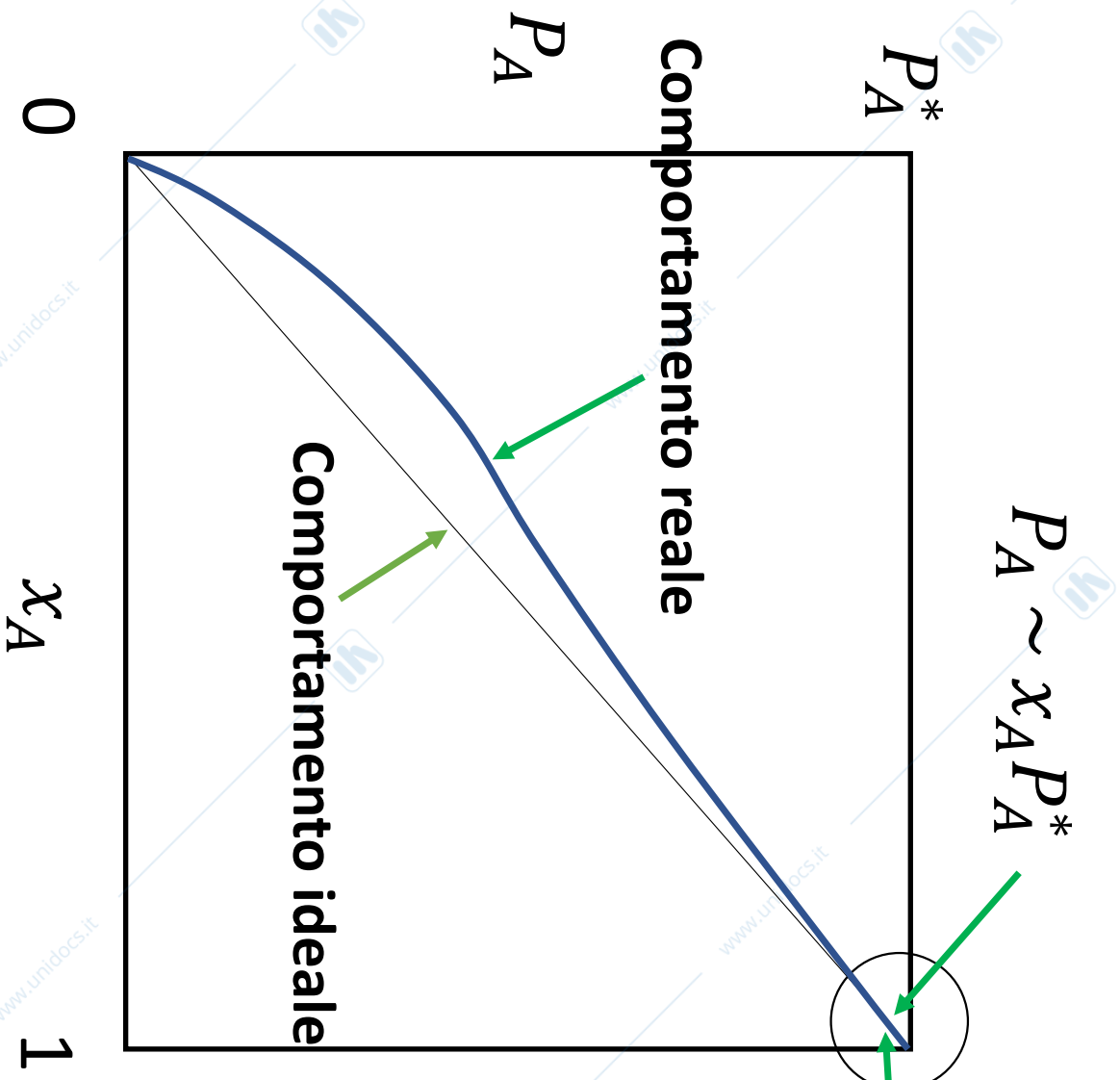
$$x_A \rightarrow 1 \Rightarrow P_A \sim x_A P_A^*$$

All'aumentare della frazione molare di A, *le molecole A tendono a interagire con un ambiente costituito prevalentemente da molecole A.*

Le interazioni intermolecolari di una molecola A sono quasi tutte del tipo A-A, le A-B diventano trascurabili.

Interazioni con B trascurabili





Solubilità dei gas

Legge di Henry (1801)

La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale

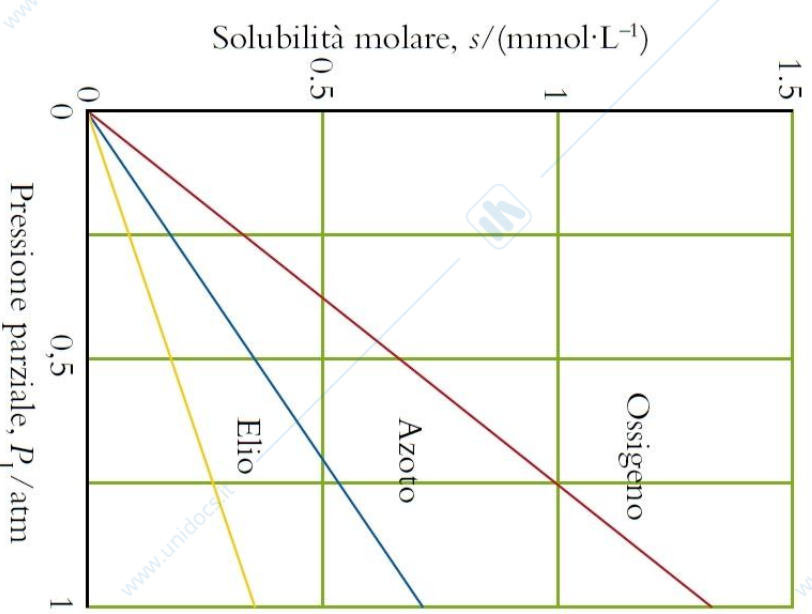
$$S_A = k_H P_A$$

S_A : solubilità del gas A nel solvente, mol L^{-1}

k_H : coefficiente di Henry, $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$

P_A : pressione parziale di A nella fase gassosa

k_H **dipende dal soluto (gas), dal solvente e dalla temperatura.**



La legge di Henry può essere espressa anche nella seguente forma

$$P_A = \frac{S_A}{k_H} = \left(\frac{c_t}{k_H} \right) \frac{S_A}{c_t} = k_P \chi_A \quad \color{red} P_A = k_P \chi_A$$

c_t : concentrazione molare totale nella soluzione, mol L⁻¹

k_P : coefficiente di Henry, atm

L'interpretazione in termini cinetici è simile a quella della legge di Raoult.

La velocità di deassorbimento è proporzionale alla concentrazione di molecole soluto (gas) nella soluzione e la velocità di assorbimento è proporzionale alla pressione parziale del componente assorbito nella fase gassosa.

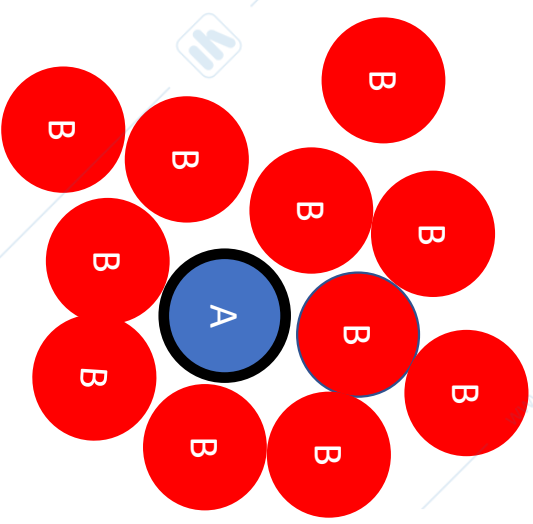
La **legge di Henry è una legge limite**, tende ad essere soddisfatta quanto la concentrazione del soluto tende a zero.

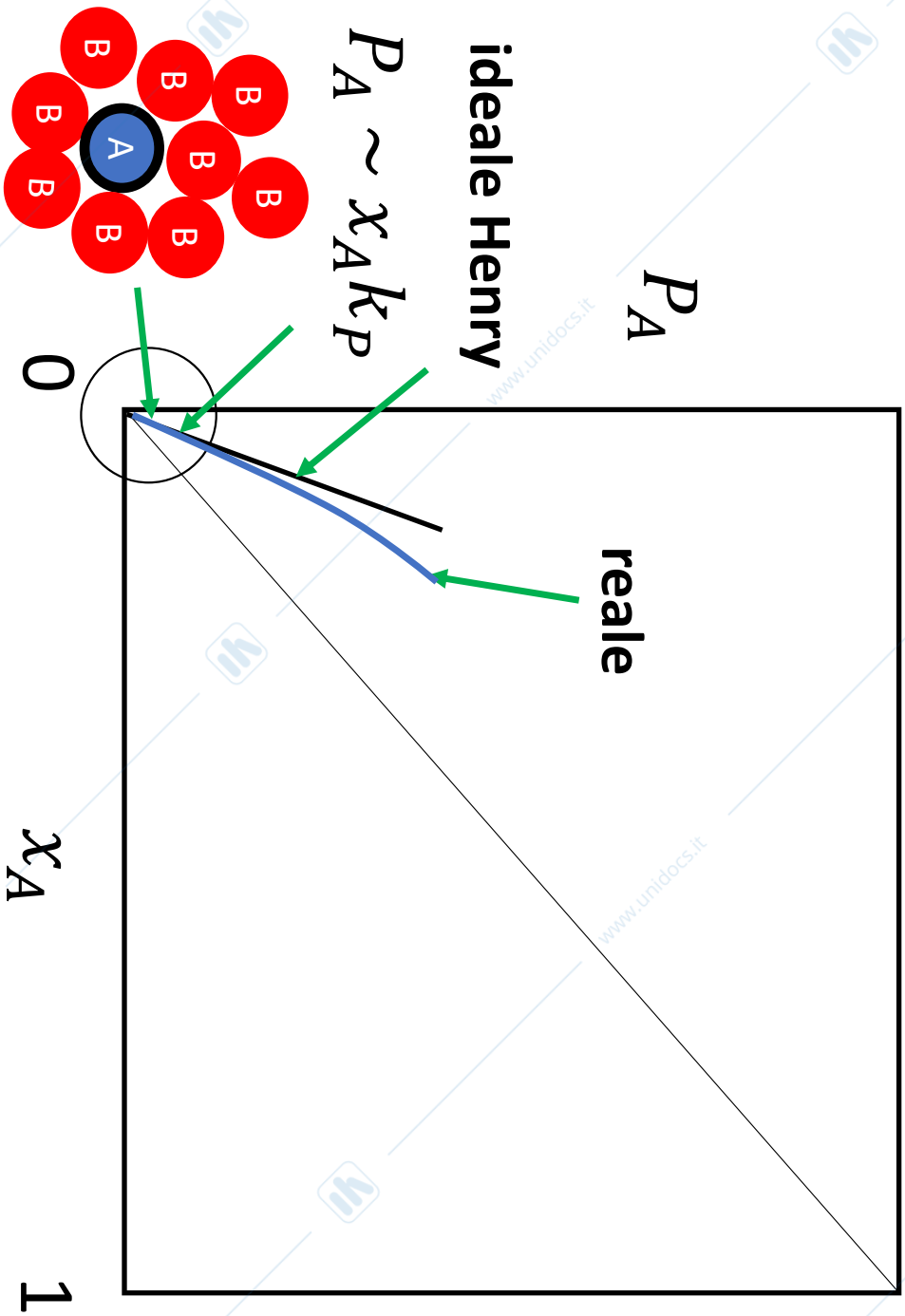
$$x_A \rightarrow 0$$

$$P_A \sim k_P x_A$$

In queste condizioni, **le interazioni molecolari prevalenti sono quelle tra il soluto e il solvente**, si ha quindi che il **coefficiente di Henry dipende sia dal soluto sia dal solvente**.

Interazioni A-B





La legge di Henry, come legge limite, vale anche nel caso di un vapore in equilibrio con una miscela liquida quando la sua concentrazione nella fase liquida tende a zero.

Legge di Henry

$$x_A \rightarrow 0 \quad P_A \sim k_P x_A \quad \text{interazioni } A - B$$

Legge di Raoult

$$x_A \rightarrow 1 \quad \Rightarrow \quad P_A \sim x_A P_A^* \quad \text{interazioni } A - A$$

