

# Miscela ideali e reali

**Dipendenza dell'Energia libera dalla T e P**

$$G = H - TS$$

essendo  $H = U + PV$

$$G = U + PV - TS$$

Una variazione infinitesima di una o più variabili che definiscono lo stato del sistema determina una variazione di G

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

Per il I° principio della termodinamica:  $U = Q - L$ ;  $dU = dQ - dL$

Per il II° principio della termodinamica:  $dQ = TdS$ ;  $dU = TdS - PdV$

quindi:

$$dU - TdS + PdV = 0$$

# Miscela ideali e reali

$$dG = VdP - SdT$$

A T costante e per 1 mol di gas si ha:

$$dG = VdP$$

Questa è la base per dedurre l'espressione dell'energia libera molare di una qualunque specie chimica ad una determinata temperatura.

# Miscela ideale e reali

Per una mole di gas ideale si ha:  $PV = RT$ ,  $dG = V dP$  a  $T = \text{cost}$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{\text{Cond.Standard}}^{\text{Cond.Operative}} dG = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} - \bar{G}_{\text{standard}}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

# Miscela ideali e reali

$\overline{G}_{\text{standard}}^{\circ}$  = energia libera molare standard alla temperatura T

$P^{\circ}$  è il valore della pressione nelle condizioni standard (1atm) del componente puro

Per una miscela di gas ideali l'energia libera molare di ciascun componente è:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^{\circ} + RT \ln P_i$$

Nell'argomento del logaritmo compare nominalmente la pressione parziale dell'i-esimo componente la quale, però, è da intendersi adimensionale perché risultato del rapporto tra pressioni.

# Miscela ideali e reali

Soluzioni ideali (  $C < 10^{-3} F$  )

Consideriamo una soluzione ideale in equilibrio con il suo vapore (ideale anch'esso)

$$G_i^{\text{vap}} = G_i^{\text{liq}} \quad \bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln P_i$$

Per una soluzione ideale è valida la legge di Raoult

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln P_i^0 x_i; \quad \bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i; \quad \bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*} + RT \ln x_i$$

$\bar{G}_i^{0*}$  = Energia libera molare standard del componente "i" allo stato puro infatti  $x_i = 1$  ;  $\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*}$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*'} + RT \ln m_i$$

$\bar{G}_i^{0*'}$  rappresentano l'energia libera molare standard del soluto in una soluzione

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*''} + RT \ln C_i$$

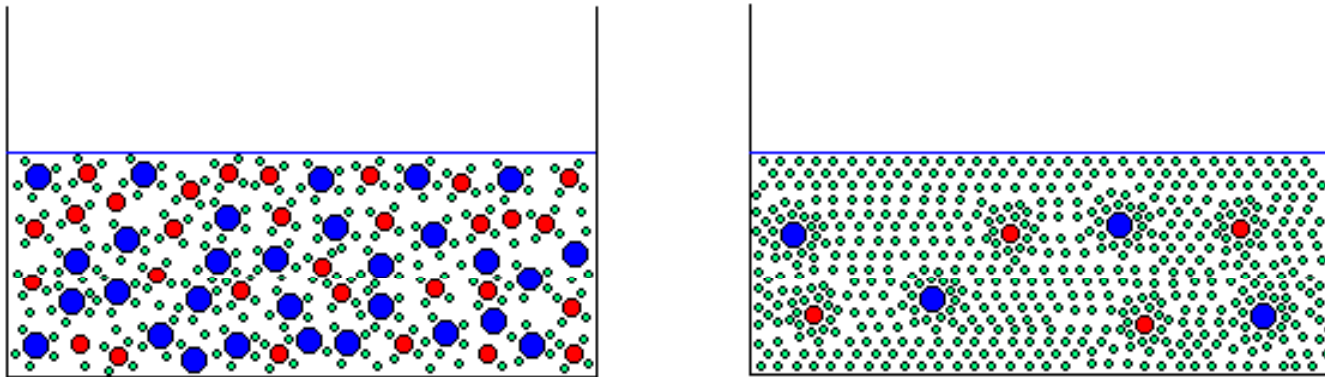
che ha  $m_i$  e  $C_i = 1$

Essendoci proporzionalità tra  $x_i$  ,  $m_i$  ,  $C_i$

Lo stato standard per un soluto in soluzione è rappresentato da una soluzione a concentrazione unitaria

# Miscela ideali e reali

Una soluzione diluita ha lo stesso comportamento delle soluzioni ideali cioè il  $\Delta H_{\text{mesc}} = 0$



Una soluzione si dice ideale se la sua **concentrazione è  $< 10^{-3} \text{ M}$**

# Miscela ideale e reali

Gas

$$dG = \frac{RT}{P} dP \quad dG = RT \ln f \quad \text{dove } f \text{ è la fugacità}$$

$$\int_{\text{cond. standard}}^{\text{cond. operative}} dG = RT \int_{f^0}^f d \ln f \quad \bar{G}_{oper} = \bar{G}_{stand}^0 + RT \ln \frac{f}{f^0}$$

dove  $\frac{f}{f^0} = a$  è l'attività del gas

$f^0 = P=1 \text{ atm}$  (a P basse possiamo assumere la fugacità uguale alla pressione  $f = \phi P$  dove  $\phi$  è il coefficiente di fugacità  $<1$  oppure  $>1$ ).

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln P_i^0 x_i$$

**Soluto**

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln(P_i^0 \gamma_i x_i)$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*} + RT \ln(P_i^0 \gamma_i x_i)$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0*} + RT \ln(\gamma_i m_i)$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0**} + RT \ln(\gamma_i C_i) \quad a_i = \gamma_i C_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{0**} + RT \ln(a_i)$$

$\gamma$  è il coefficiente di attività  $<1$  oppure  $>1$ .

# Attività delle soluzioni elettrolitiche

Attività = Concentrazione attiva

$$a = \gamma C$$

**a** = attività

**$\gamma$**  = coefficiente di attività

**C** = concentrazione molare

$$\lim_{C \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad \text{A diluizione infinita} \quad a = C$$

Per determinare " $\gamma$ " dobbiamo introdurre il concetto di **Forza Ionica** come misura dell'intensità del campo elettrico generato dagli ioni presenti in soluzione.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$



# Attività delle soluzioni elettrolitiche

Debye e Hückel      **Per  $m < 0.1$  si ha:**

$$\log \gamma_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 A \sqrt{\mu}}$$

Davies      **Per  $m < 0.1$  si ha:**

$$\log \gamma_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.059 z_i^2 + 0.2 \mu$$

Guggenheim e Bates      **Per  $m > 0.1$  si ha:**

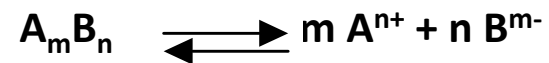
$$\log \gamma_i = -\frac{0.511 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1.5 \sqrt{\mu}} + 0.2 z_i^2 \mu$$

$\gamma$  dipende da:

- dalla forza ionica;
- dalla valenza dello ione;
- dalla natura del solvente;
- dalla temperatura

# Attività delle soluzioni elettrolitiche

Coefficiente di attività medio di un elettrolita



$$\gamma_{+,-} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m + \gamma_B^n}$$

Per  $m < 0.1$  si ha:

$$\log \gamma_{+,-} = -\frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 A \sqrt{\mu}}$$

$z_+$  e  $z_-$  sono i valori assoluti delle cariche degli ioni;

$A$  è una costante che contiene i diametri ionici effettivi.

Per  $m > 0.1$  si ha:

$$\log \gamma_{+,-} = -\frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.059 z_+ z_- + 0.2 \mu$$