Relazioni termodinamiche per miscele

$$nM = M\left(T, P, n_i\right)$$

$$d\left(nM\right) = \left[\frac{\partial\left(nM\right)}{\partial P}\right]_{T,n_i} dP + \left[\frac{\partial\left(nM\right)}{\partial T}\right]_{P,n_i} dT + \sum\left[\frac{\partial\left(nM\right)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_i} dn_i$$

$$\overline{M}_i = \left[\frac{\partial\left(nM\right)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

$$d\left(nM\right) = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{t,n_i} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P.n_i} dT + \sum \overline{M}_i dn_i$$

Relazioni termodinamiche per miscele

$$n_i = x_i n$$

$$dn_i = x_i dn + n dx_i$$

$$d(nM) = ndM + Mdn$$

$$ndM + Mdn = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x_i} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x_i} dT + \sum \overline{M}_i \left(x_i dn + n dx_i\right)$$

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x_i} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x_i} dT - \sum \overline{M}_i dx_i\right] n + \left[M - \sum x_i \overline{M}_i\right] dn = 0$$

Relazioni termodinamiche per miscele

$$M = \sum x_i \overline{M}_i$$

$$dM = \sum x_i d\overline{M}_i + \sum \overline{M}_i dx_i$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x_i} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x_i} dT + \sum \overline{M}_i dx_i$$

Eq. Di Gibbs-Duhem

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x_i} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x_i} dT - \sum x_i d\overline{M}_i = 0$$

A T e P costanti

$$\sum x_i d\overline{M}_i = 0$$

Relazioni termodinamiche per miscele binarie

$$M = x_1\overline{M}_1 + x_2\overline{M}_2$$

$$dM = x_1 d\overline{M}_1 + \overline{M}_1 dx_1 + x_2 d\overline{M}_2 + \overline{M}_2 dx_2$$

$$x_1 d\overline{M}_1 + x_2 d\overline{M}_2 = 0$$

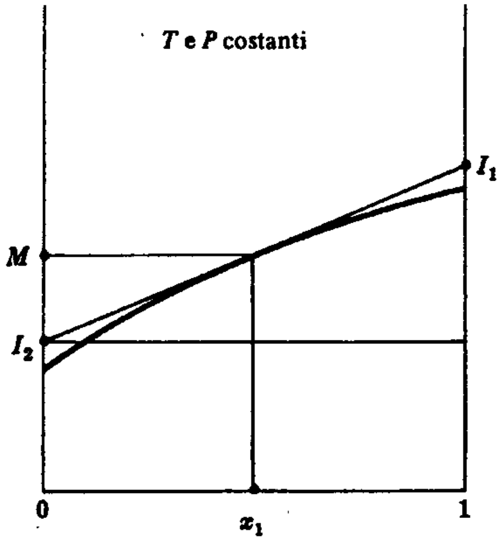
$$dM = \overline{M}_1 dx_1 - \overline{M}_2 dx_1$$

$$\frac{dM}{dx_1} = \overline{M}_1 - \overline{M}_2$$

$$\overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

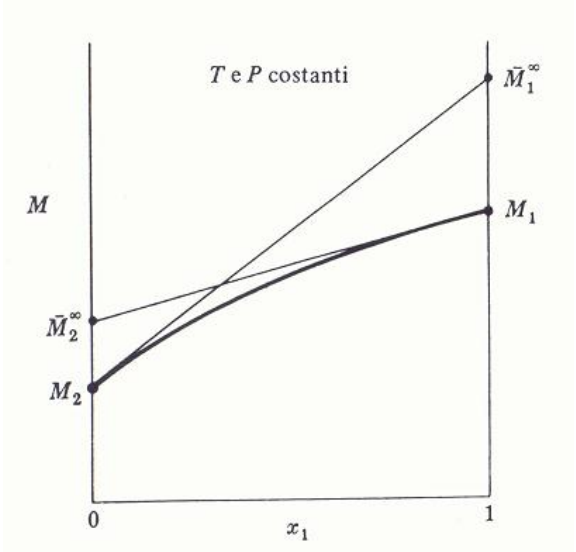
$$\overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

Relazioni termodinamiche per miscele binarie



$$I_1 = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1}$$

$$I_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$



$$I_1 = \overline{M}_1$$

$$I_2 = \overline{M}_2$$

Grandezze molari parziali

$$\mu_i = \overline{G}_i$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \overline{G}_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial (nS)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = -\overline{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = -\overline{V}_i$$

$$d\overline{G}_i = \overline{V}_i dP - \overline{S}_i dT$$

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$$

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i$$

Relazioni termodinamiche per miscele

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_T = nV$$

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n_i} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n_i} dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} dn_i$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_P = -nS$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} dn_i$$

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dx_i$$

Relazioni termodinamiche per miscele

Sistema chiuso bifasico (o composto da due sottosistemi α e β)

$$dU = TdS - Pdv + \sum \mu_i dn_i$$

$$dS_{U,V} = 0$$

$$\left(dS^{\alpha} + dS^{\beta}\right)_{U,V} = 0$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{1}{T}\sum \mu_i dn_i$$

$$dS^{\alpha} = \frac{1}{T^{\alpha}}dU^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}dV^{\alpha} - \frac{1}{T^{\alpha}}\sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$dS^{\beta} = \frac{1}{T^{\beta}}dU^{\beta} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}dV^{\beta} - \frac{1}{T^{\beta}}\sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

Relazioni termodinamiche per miscele

$$dS = 0 = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) dU^\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta}\right) dV^\alpha - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta}\right) dn^\alpha$$

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$P^\alpha = P^\beta$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

Relazioni termodinamiche per miscele

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dx_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dx_i$$

$$dH = VdP + TdS + \sum \mu_i dx_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dx_i$$

Criteri di equilibrio

Per un sistema chiuso a T e P costanti in condizioni di equilibrio l'energia totale di Gibbs è minima

- **Sistema a T e P costanti** $\Delta G_{T,P} \leq 0$
- **Sistema a S e V costanti** $\Delta U_{S,V} \leq 0$
- **Sistema a S e P costanti** $\Delta H_{S,P} \leq 0$
- **Sistema a T e V costanti** $\Delta A_{T,V} \leq 0$

Condizioni di equilibrio

Per un sistema chiuso a T e P costanti in condizioni di equilibrio l'energia totale di Gibbs è minima

Sistema di Π fasi e N componenti

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots\dots\dots = \mu_i^{\pi} \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, N$$

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial \left(\sum_i n_i^{\alpha} g^{\alpha} \right)}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Relazioni di equilibrio di fase

equations

$$F = 2 + \Pi\left(N-1\right) - N\left(\Pi-1\right) = 2 - \Pi + N$$

variables

Miscele di gas ideali

n moli occupano volume V^t

$$P = n\frac{RT}{V^t}$$

n_i moli occupano volume V^t

$$p_i = n_i\frac{RT}{V^t}$$

Le proprietà molari parziali in una miscela di gas ideali sono uguali alle corrispondenti grandezze dei componenti puri valutate alla stessa temperatura e ad una pressione uguale alla pressione parziale

$$\overline{M}_i^{ig}(T,P) = M_i^{ig}(T,p_i)$$

Miscele di gas ideali

L'entalpia è indipendente dalla pressione

$$H_i^{ig}\left(T, p_i\right) = H_i^{ig}(T, P)$$

$$\overline{H}_i^{ig}\left(T, P\right) = H_i^{ig}\left(T, P\right)$$

$$H^{ig} = \sum_i x_i H_i^{ig}$$

$$\Delta M^{mix} = M - \sum_i x_i M_i = \sum_i x_i \overline{M}_i - \sum_i x_i M_i = \sum_i x_i \left(\overline{M}_i - M_i\right)$$

$$\Delta H^{mix,ig} = 0$$

Miscele di gas ideali

L'entropia dipende dalla pressione

$$dS_i^{ig} = -Rd\ln P$$

Integrando tra p_i e P

$$S_i^{ig}(T,P) - S_i^{ig}(T,p_i) = -R\ln\frac{P}{p_i} = -R\ln\frac{P}{x_i P} = R\ln x_i$$

$$\bar{S}_i^{ig}(T,P) = S_i^{ig}(T,P) - R\ln x_i$$

$$S^{ig} = \sum_i x_i S_i^{ig} - R\sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta S^{mix,ig} = -R\sum_i x_i \ln x_i$$

Miscele di gas ideali

$$G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$$

$$\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - T\bar{S}_i^{ig}$$

$$\bar{G}_i^{ig} = H_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT\ln x_i$$

$$\Rightarrow \quad \mu_i^{ig} = \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT\ln x_i$$

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig}dP$$

$$dG_i^{ig} = \frac{RT}{P}dP = RTd\ln P$$

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT\ln P$$

$$\mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT\ln x_i P$$

Fugacità

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P$$

$$G_i - G_i^{ig} = G_i^R = RT \ln \frac{f_i}{P} = RT \ln \varphi_i$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$\ln \varphi_i = (Z_i - 1) - \ln Z_i - \frac{1}{RT} \int_\infty^{V_i} \left(P - \frac{RT}{V_i} \right) dV_i$$