



**SCIENZA
 DEI MATERIALI**

Chimica Fisica



III Lezione




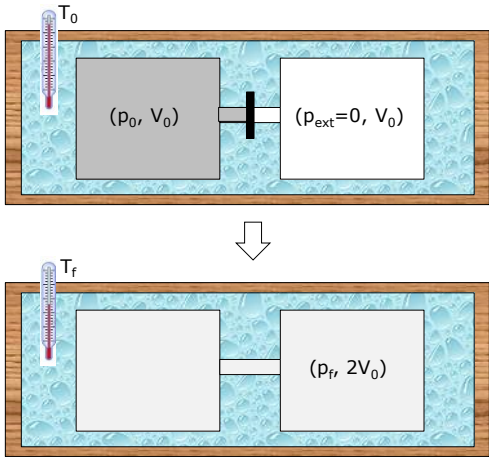
Dr. Fabio Mavelli

Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Bari

20 aprile 2015

Espansione libera di un gas





Si supponga di porre un gas in un recipiente formato da due camere separate da un setto e di aver fatto il vuoto in una di esse. Se poniamo il nostro sistema in un bagno termico a temperatura T_0 costante e facciamo espandere il gas contro il vuoto (espansione libera) la variazione di temperatura del bagno termico indicherà se è stato scambiato del calore fra il gas e l'ambiente.

Questi esperimenti furono effettivamente realizzati da Joule a metà dell'Ottocento.

Se la temperatura del bagno termico non varia $\Delta T = (T_f - T_0) = 0$ questo implica che un gas che si espande liberamente (ossia contro una pressione esterna nulla $L=0$) si espande anche adiabaticamente, ossia senza scambiare calore con l'ambiente.

Quindi la variazione di energia del gas durante l'espansione libera e adiabatica è anch'essa nulla.

$$\left. \begin{array}{l} p_{ext} = 0 \rightarrow L = 0 \\ \Delta T = 0 \rightarrow Q = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta E = Q + L = 0$$



Espansione libera



3

Dall'espressione del differenziale dell'energia deriva che

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = 0$$

Ma poiché la temperatura del bagno resta costante $dT=0$, e quindi affinché risulti $dE=0$ deve essere:

$$dE = 0 \leftrightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

In maniera del tutto analoga, esprimendo l'energia $E(p,T)$ come funzione di pressione e Temperatura si dimostra

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT \stackrel{dT=0}{dp \neq 0} = 0 \leftrightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 0$$

Energia di un Gas Ideale



4

L'energia di un gas ideale è funzione solo della temperatura e non della pressione né del volume

$$E_{\text{gas ideale}} = E(T) \rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = 0$$

Per cui il differenziale dell'energia di un gas ideale si semplifica

$$dE = \left(\frac{dE}{dT} \right) dT = C_V dT$$



Entalpia di un Gas Ideale



5

Analogamente il differenziale dell'entalpia $H=E+pV$ si può semplificare:

$$dH = d(E + pV) = dE + d(pV)$$

Sostituendo $\left\{ \begin{array}{l} dE = C_v dT \\ d(pV) = d(nRT) = nRdT \end{array} \right. \downarrow$ Eq. di Mayer

$$dH = C_v dT + nRdT = (C_v + nR) dT = C_p dT$$

$$\downarrow$$

$$dH = \left(\frac{dH}{dT} \right) dT = C_p dT$$

L'entalpia di un gas ideale è funzione solo della temperatura

$$H_{gas\ ideale} = H(T) \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

Gas Reali



6

In realtà la temperatura di un gas reale che si espande adiabaticamente contro un pressione nulla può variare.

Nei primi esperimenti Joule non riuscì a misurare dei ΔT diversi da zero anche in condizioni sperimentali di non idealità del gas utilizzato (aria), a causa delle differenti capacità termiche dell'aria e dell'acqua di termostatazione

Sostanza	Stato	C_p J/(kg·K)
Acqua	liquido	4186
Aria (secca)	gassoso	1005

T = 273.15 p=1bar =0.9869atm (salvo diversa indicazione).
 Per i solidi il valore coincide col calore specifico a volume costante

$\left(\frac{dT}{dV} \right)_E$ La grandezza che Joule cercò di determinare sperimentalmente era il coefficiente di variazione della temperatura del gas rispetto al volume durante un'espansione ad energia costante, ossia durante un'espansione libera ed adiabatica

Qualche anno dopo l'esperimento venne ripetuto introducendo il coefficiente di Joule-Thomson μ_{JT} che esprime la variazione della temperatura del gas rispetto al volume durante un'espansione ad entalpia costante (e non ad energia costante) che poteva essere determinato con maggiore precisione

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$



Esercizio



7

(A) Si calcoli la quantità di calore necessaria per far aumentare di un grado la temperatura di 5dm³ di acqua e di aria a pressione ambiente assumendo che l'aria abbia una composizione percentuale molare di 80%N₂ e 20%O₂.

(calore specifico dell'acqua è 4186 J/(Kg K), calore specifico dell'aria secca 1005 J/(Kg K a 0.0°C)

Sapendo che la densità dell'acqua liquida è circa 1.0Kg/dm³

$$m_{H_2O(l)} = V_{H_2O(l)} d_{H_2O(l)} = 5.0Kg$$

per cui la quantità di calore per far aumentare 5Kg di acqua liquida può essere calcolato

$$Q_{p,H_2O(l)} = C_p \Delta T = c_{p,H_2O(l)}^o m_{H_2O(l)} \Delta T = 4186 \cdot 5.0 \cdot 1 = 20930J = 5000cal$$

5.0dm³ di aria secca a 0.0°C a p=1atm corrispondono ad una massa pari a:

$$pV = nRT = \frac{m}{PM} RT \Rightarrow m_{aria} = \frac{pV}{RT} \overline{PM} = \frac{1.0 \cdot 5.0}{0.082 \cdot 273.15} = 6.43g$$

dove PM rappresenta il peso molecolare medio della miscela gassosa:

$$\overline{PM} = 0.20PM_{O_2} + 0.80PM_{N_2} = 28.796au$$

Esercizio



8

per cui il calore necessario per far variare di un grado 5 litri di aria è:

$$Q_{p,aria} = C_p \Delta T = c_{p,aria}^o m_{aria} \Delta T = 1005 \cdot 6.43 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 6.5J = 1.5cal$$

Nell'esperimento di Joule se la temperatura di 5dm³ gas fosse variata di un grado dopo l'espansione libera allora la variazione di temperatura registrata nel bagno termico assunto di 5dm³ sarebbe stata

$$\Delta T = \frac{Q}{c_{p,H_2O(l)}^o m_{H_2O(l)}} = \frac{6.5}{4186 \cdot 5.0} = 3.0 \cdot 10^{-4} K$$



gas reali espansione libera e adiabatica



9

Se un gas si espande liberamente (contro una pressione esterna nulla $\rightarrow L=0$) ed adiabaticamente (non scambia calore con l'ambiente $\rightarrow Q=0$) questa trasformazione avviene ad energia costante $dE=0$, per cui:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = -\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

questo implica che una eventuale variazione di energia dovuta ad una variazione di temperatura dT deve essere compensata dalla variazione di energia dovuta alla variazione di volume dV .

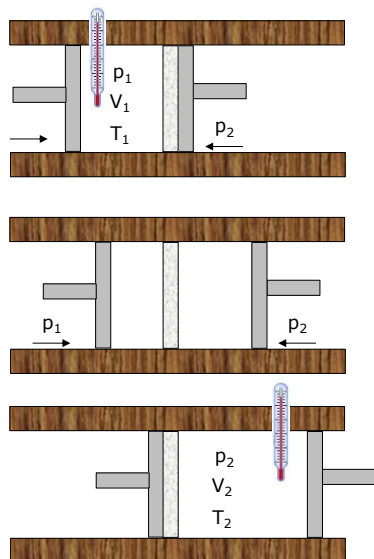
La termodinamica statistica dimostra che la temperatura di un sistema è legata all'energia cinetica delle molecole, mentre una variazione del volume del sistema porta ad una variazione della distanza media fra le molecole stesse e quindi ad una variazione dell'energia potenziale, per cui:

durante l'espansione libera di un gas reale la variazione dell'energia cinetica deve compensare la variazione dell'energia potenziale delle molecole del sistema.

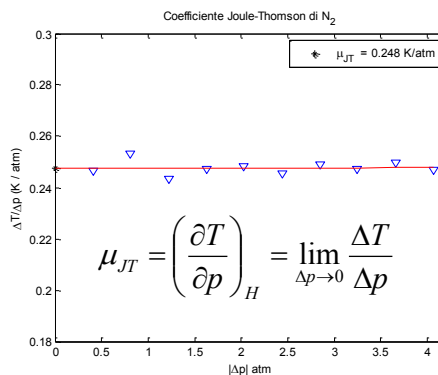
Misura di μ_{JT}



10



Il coefficiente di Joule-Thomson μ_{JT} venne introdotto perché più semplice da determinare sperimentalmente. Facendo fluire un volume di gas V_1 , alla pressione p_1 e alla temperatura T_1 **adiabaticamente** attraverso un setto poroso contro una **pressione costante** inferiore p_2 : $\Delta p = (p_2 - p_1) < 0$, e misurando la variazione di temperatura $\Delta T = (T_2 - T_1)$ si può determinare il coefficiente μ_{JT} come il limite:



Esercizio



11

Si determini il coefficiente di Joule-Thomson dell'azoto sulla base della seguente tabella dati:

$-\Delta T$ (K)	0.101	0.205	0.297	0.403	0.504	0.599	0.710	0.803	0.914	1.005
$-\Delta p$ (atm)	0.41	0.81	1.22	1.63	2.03	2.44	2.85	3.25	3.66	4.07

Misura di μ_{JT}



12

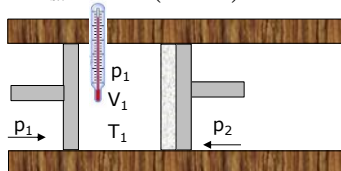
Per prima cosa **dimostriamo che questa trasformazione avviene ad entalpia costante** (isoentalpica).

Calcoliamo la variazione di energia sfruttando il I principio della termodinamica: $\Delta E = (E_2 - E_1) = Q + L$

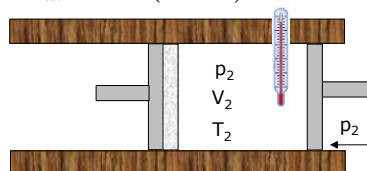
Poiché la trasformazione è adiabatica il calore scambiato è nullo $Q = 0$

Il lavoro totale compiuto dal sistema sarà la somma del lavoro di compressione (>0) compiuto sul volume alla sinistra del setto più quello di espansione (<0) compiuto alla destra del setto $L = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex} \Delta V$

$$L_{sx} = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$$



$$L_{dx} = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$$



Per cui il lavoro totale compiuto dal sistema diventa: $L = L_{sx} + L_{dx} = p_1 V_1 - p_2 V_2$

Nota Bene: il setto poroso assicura che la caduta di pressione avvenga solo al suo interno e che il flusso di gas avvenga in condizioni di equilibrio: flusso laminare non turbolento.



Misura di μ_{JT}



13

Se calcoliamo adesso la variazione di energia totale per la trasformazione

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = Q + L = 0 + p_1V_1 - p_2V_2$$

\Downarrow

$$E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1$$

\Downarrow

$$H_2 = H_1$$

la trasformazione è quindi isoentalpica.

Espressione μ_{JT}



14

Possiamo adesso esplicitare il coefficiente μ_{JT} ponendo a zero il differenziale dell'entalpia $H(p,T)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0$$

da cui possiamo ricavare

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \Rightarrow \mu_{JT} = \frac{-1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

E dimostrare che per un gas ideale μ_{JT} è nullo se e solo se:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \Leftrightarrow \mu_{JT} = 0$$



Valore di μ_{JT} per gas reali



15

L'effetto Joule-Thomson, è un fenomeno per cui la temperatura di un gas reale aumenta o diminuisce in seguito ad una espansione condotta ad entalpia costante. Il coefficiente μ_{JT} da un'informazione sul comportamento del gas:

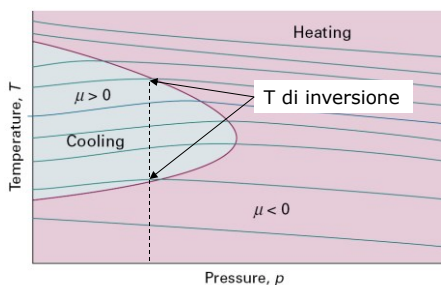
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{JT}	dp	dT	Gas
>0	<0	<0	si raffredda
0	<0	=0	comportamento ideale T costante
<0	<0	>0	si riscalda

Il comportamento del gas reale dipende dalle condizioni iniziali di pressione e temperatura. Entro la zona azzurra il coefficiente di Joule Thomson risulta positivo al di fuori risulta negativo. La temperatura corrispondente alla curva limite rappresenta **la temperatura di inversione** del gas ad una data pressione.

Ad una data pressione, quindi, l'espansione di un gas può avvenire raffreddandosi se la temperatura del gas è all'interno dell'intervallo di valori delle temperature di inversione inferiore e superiore.

La maggior parte dei gas reali a pressione e temperatura ambiente cadono all'interno dell'intervallo delle temperature di inversione quindi si raffreddano espandendosi. La variabilità dei valori della temperatura di inversione è legata all'entità delle interazioni molecolari esistenti nei gas reali.



Esercizio



16

Sapendo che il coefficiente di Joule-Thomson può anche essere espresso come segue:

$$\mu_{JT} = \frac{-1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{-1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]$$

si dimostri che per un gas reale che segue l'equazione di van der Waals risulta:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$



Esercizio



17

Si calcolino i valori dei coefficienti di Joule-Thomson a 25°C per i seguenti gas: CO₂, He e N₂, che seguono l'equazione di van der Waals:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

sapendo che:

		CO ₂	He	N ₂
c _p	J/(mole K)	37.085	20.670	26.952
a	atm dm ⁶ /mol	3.60	0.034	1.40
b	dm ³ /mol	0.043	0.024	0.039

Risultati

		CO ₂	He	N ₂
μ _{JT}	K/atm	0.687	-0.104	0.284

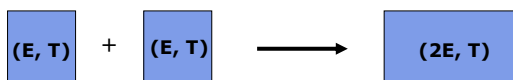
Grandezze Intensive ed Estensive



18

Abbiamo visto che le grandezze termodinamiche possono essere classificate a seconda della loro dipendenza dalle dimensioni del sistema:

Grandezze termodinamiche	
Estensive	Dipendono dalle dimensioni del sistema e sono additive Es.: volume, numero di moli, energia, entalpia, capacità termica
Intensive	Non dipendono dalle dimensioni del sistema e non sono additive Es.: temperatura, pressione, composizione, calori specifici



Se io raddoppio le dimensioni del mio sistema tutte le grandezze estensive raddoppiano quelle intensive restano costanti



Grandezze Intensive ed Estensive



19

Per trasformare una grandezza estensiva in intensiva basta dividerla per una variabile estensiva, ad esempio, la capacità termica di un composto puro (5 kg di acqua liquida $C=20.93 \text{ kJ/K}$) può essere trasformata nel corrispondente calore specifico e calore molare dividendo per la massa o per il numero di moli:

$$c_m = \frac{C}{m} = \frac{20.93}{5} = 4.186 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

Un numero di moli può essere trasformato in una concentrazione molare

$$M = \frac{n}{V}$$

Resta il problema di capire da un punto di vista matematico come si comportano le grandezze estensive ed intensive

Volume Grandezza Estensiva



20

Consideriamo ad esempio il caso del volume di un sistema idrostatico (PVT) formato da più componenti. Il valore di V potrà essere espresso, grazie all'esistenza dell'equazione di stato come funzione di pressione, temperatura e numero di moli dei diversi componenti:

$$V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

Se aumento di k volte le dimensioni del sistema anche il volume aumenta dello stesso fattore:

$$V(p, T, kn_1, kn_2, \dots, kn_N) = kV(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

Si pensi per semplicità ad una miscela di gas a comportamento ideale $V=NRT/p$ in cui raddoppiamo il numero di moli totali:

$$V(p, T, 2N) = 2V(p, T, N) = 2 \left(\frac{NRT}{p} \right)$$

dove $N = n_1 + n_2 + \dots + n_N$



Funzioni Omogenee



21

In matematica una funzione che, più in generale, goda della proprietà:

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^m f(x, y, z, \dots)$$

Viene **definita funzione omogenea di grado m**.

Le grandezze termodinamiche estensive sono quindi:

Grandezze estensive → funzioni omogenee di grado $m=1$:

$$f(kx, ky, kz, \dots) = kf(x, y, z, \dots)$$

Grandezze intensive → funzioni omogenee di grado $m=0$:

$$f(kx, ky, kz, \dots) = f(x, y, z, \dots)$$

Funzioni Omogenee



22

Se derivo rispetto a k entrambi i membri dell'equazione precedente

$$\frac{d}{dk} f(kx, ky, kz, \dots) = \frac{\partial f}{\partial kx} \frac{d(kx)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial ky} \frac{d(ky)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial kz} \frac{d(kz)}{dk} + \dots = \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots$$

$$\frac{d}{dk} kf(x, y, z, \dots) = f(x, y, z, \dots)$$

e li uguaglio ottengo una proprietà delle funzioni omogenee di grado uno

$$f(x, y, z, \dots) = \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots$$

Il valore di una funzione omogenea di grado 1 nel punto (x, y, z, \dots) è dato dalla sommatoria dei prodotti delle sue derivate parziali moltiplicate per la variabile di derivazione

In generale:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_j} x_j$$



Funzioni Omogene



23

Con un ragionamento del tutto analogo applicato al caso delle funzioni omogene di grado $m=0$

$$\frac{d}{dk} f(kx, ky, kz, \dots) = \frac{\partial f}{\partial kx} \frac{d(kx)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial ky} \frac{d(ky)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial kz} \frac{d(kz)}{dk} + \dots = \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots$$

$$\frac{d}{dk} f(x, y, z, \dots) = 0$$

ottengo:

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots = 0$$

La somma del prodotto delle derivata parziale moltiplicata per la variabile di derivazione è sempre nulla:

In generale:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_j} x_j = 0$$

Volumi parziali Molari



24

$$V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

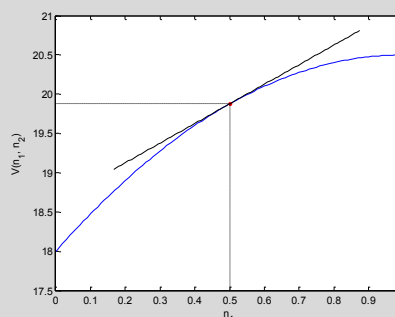
Consideriamo adesso il differenziale del volume per un sistema a composizione variabile:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_N} \right)_{p, T, n_{j \neq N}} dn_N$$

Si definisce **volume parziale molare** del componente i -esimo del sistema considerato

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

la variazione infinitesima del volume del sistema dV dovuta a una variazione infinitesima del componente i -esimo dn_i quando pressione p , temperatura T e numeri di moli n_j di tutti gli altri componenti restano costanti ($j \neq i$).



Volumi parziali Molari



25

$\bar{v}_i(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$ I volumi parziali molari sono anch'essi funzioni della pressione, Temperatura e numeri di moli di tutti i componenti del sistema

Il volume parziale molare del componente i-esimo può anche essere definito come una variazione del volume ΔV dovuta all'aggiunta di una mole del componente i-esimo ($\Delta n_i=1$) ad un sistema di dimensioni infinita a p e T costanti la cui composizione rimane quindi costante prima e dopo l'aggiunta

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i = \bar{v}_i dn_i$$

Variazione infinitesima del volume totale del sistema a seguito di una variazione infinitesima del numero di moli del solo componente i-esimo

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \Delta n_i = \bar{v}_i \Delta n_i$$

Variazione finita del volume totale del sistema a seguito di una variazione finita del numero di moli del solo componente i-esimo per un sistema di dimensione infinita in cui il volume parziale molare non varia durante l'aggiunta

$$\Delta n_i \xrightarrow{\Delta n_i=1} \Delta V = \bar{v}_i$$

Volume parziale molare del componente i-esimo uguale alla variazione finita del volume totale del sistema a seguito dell'aggiunta di una mole del solo componente i-esimo ad un sistema di dimensione infinita

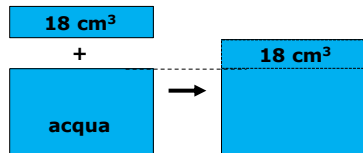
Esempio



26

Il volume molare dell'acqua pura è di $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ossia una mole di acqua occupa un volume di 18 cm^3 .

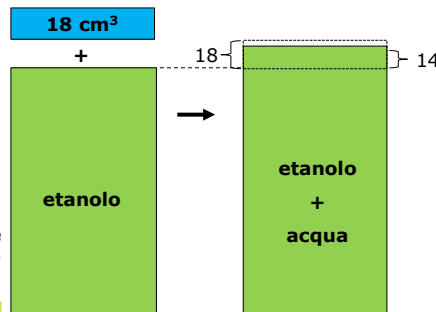
18 cm^3



Se aggiungo una mole di acqua ad un sistema costituito solo da acqua il volume totale del sistema risulterà aumentato di 18 cm^3 .

Il volume parziale molare dell'acqua in etanolo puro è di $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Se aggiungo una mole di acqua (18 cm^3) ad un sistema di etanolo puro di dimensioni molto grandi (tali da poter considerare nulla la variazione della composizione) il volume del sistema varierà solo di 14 cm^3 .



Una molecola d'acqua, quindi occupa un volume inferiore se circondata da molecole di etanolo piuttosto che da molecole d'acqua.

I volumi non sono additivi



Volumi parziali Molari



27

Consideriamo adesso una variazione di volume a pressione e temperatura costante dovuta cioè solo ad una variazione dei numeri di moli dei costituenti il sistema:

$$dV_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_N} \right)_{p,T,n_{j \neq N}} dn_N = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i dn_i$$

poiché il volume è una grandezza estensiva, ossia una funzione omogenea di grado 1, conoscendo i valori parziali molari di tutti i costituenti del sistema ad una data pressione e temperatura T e per una data composizione molare allora è possibile ricavare il valore del volume totale del sistema:

$$V = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) n_i$$

Quanto appena dimostrato per il volume è valido per una qualsiasi grandezza termodinamica estensiva Y, ossia, il suo valore ad una certa p e T è dato dalla somma dei prodotti dei numero di moli n_i di tutti i costituenti del sistema per le relative grandezze parziali molari \bar{Y}_i

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \longrightarrow Y = \sum_{i=1}^N n_i \bar{Y}_i$$

Esercizio



28

Il grafico al lato rappresenta l'andamento dei volumi parziali molari di una miscela acqua/etanolo in funzione della frazione molare di etanolo a 25°C e 1atm.

Utilizzando il grafico si ricavi il volume totale di un sistema ottenuto mescolando 30ml di acqua a 70ml di etanolo.

Per prima cosa ricaviamo i valori dei numero di moli corrispondenti a 30ml di acqua e 70ml di EtOH.

Possiamo leggere rispettivamente sull'asse di sinistra il volume molare dell'acqua pura: $v_{acq}^{\circ} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, e sull'asse di destra quello dell'etanolo: $v_{EtOH}^{\circ} = 58.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Per cui il numero di moli di acqua contenute in 70ml sono:

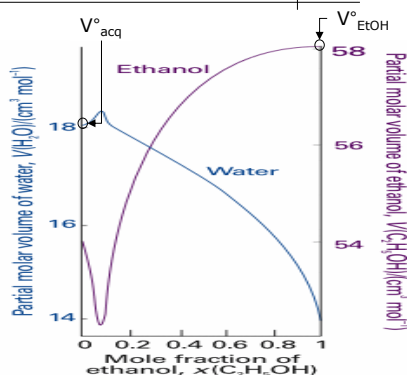
$$n_{acq} = 30.0 / 18.0 = 1.667$$

mentre quelle di etanolo:

$$n_{EtOH} = 70.0 / 58.4 = 1.197$$

per cui la frazione molare :

$$\chi_{EtOH} = 1.197 / (1.667 + 1.197) = 0.418$$





Esercizio



29

Dal grafico si possono ricavare approssimativamente i valori dei volumi parziali molari di acqua ed etanolo alla composizione molare della soluzione finale:

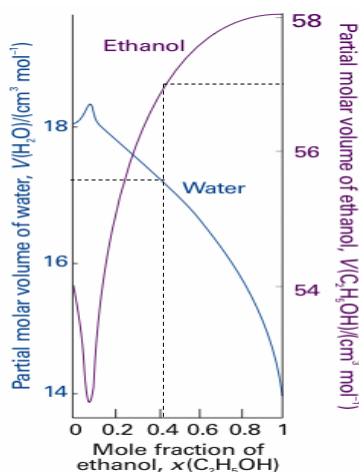
$$\bar{V}_{acq}(0.42) = 17.0$$

e

$$\bar{V}_{EtOH}(0.42) = 57.0$$

per cui il volume totale della soluzione finale sarà:

$$\begin{aligned} V_{Tot} &= n_{acq} \bar{V}_{acq} + n_{EtOH} \bar{V}_{EtOH} = \\ &1.667 \times 17.0 + 1.197 \times 57.0 = 96.7 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$



Grandezze parziali molari



30

Vogliamo adesso capire se le grandezze parziali molari $\bar{Y}_i(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$ sono proprietà termodinamiche di tipo intensivo od estensivo, ossia se sono funzioni omogenee di grado 1 o 0 delle variabili termodinamiche $(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$.

Per far questo scriviamo l'espressione del volume totale del sistema ad una fissata T e p come sommatoria dei prodotti dei volumi parziali molari dei singoli costituenti per i relativi numeri di moli $V = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i n_i$

deriviamo entrambi i membri dell'equazione precedente rispetto al numero di moli del k -esimo costituente mantenendo costante p , T , e i numeri di moli n_j di tutti gli altri costituenti ($j \neq k$):

La derivata del membro di sinistra restituisce il volume parziale molare del k -esimo costituente:
$$(*) \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_{j \neq k}} = \bar{v}_k$$

mentre la derivata del membro di destra restituisce:

$$\frac{\partial}{\partial n_k} \sum_{i=1}^N \bar{v}_i n_i = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i n_i = \sum_{i=1}^N \left(n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i + \bar{v}_i \frac{\partial}{\partial n_k} n_i \right) = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i + \sum_{i=1}^N \bar{v}_i \frac{\partial}{\partial n_k} n_i$$



Grandezze parziali molari



31

Poiché i numeri di moli dei differenti costituenti ($p, T, n_1, n_2, \dots, n_N$) sono variabili fra loro indipendenti (non sono legati da alcuna relazione matematica) allora risulterà

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_k} = \begin{cases} 0 \Leftrightarrow k \neq j \\ 1 \Leftrightarrow k = j \end{cases}$$

Questo permette di semplificare l'espressione della derivata del membro di destra:

$$\frac{\partial}{\partial n_k} \sum_{i=1}^N \bar{v}_i n_i = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i + \bar{v}_k \quad (\#)$$

ed uguagliando il membro di sinistra (*) con il membro di destra (#):

$$\bar{v}_k = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i + \bar{v}_k \quad \text{si ottiene:} \quad \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i = 0$$

$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)$ Ricordando la definizione di volume parziale molare, dove per brevità abbiamo ommesso le variabili mantenute costanti durante l'operazione di derivata otteniamo:

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) \stackrel{(1)}{=} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right) = \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial n_i} \quad \text{dove è stato utilizzato il teorema di Schwarz (1) sull'indipendenza dell'ordine di derivazione.}$$

Grandezze parziali molari



32

Utilizzando la relazione: $\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_k} = \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial n_i}$ nell'equazione derivata in precedenza $\sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial}{\partial n_k} \bar{v}_i = 0$

Si ottiene infine che:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \bar{v}_k}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} n_i = 0$$

che mostra come **il volume parziale molare \bar{v}_k del k-esimo componente sia una funzione omogenea di grado 0 e quindi una proprietà intensiva del sistema**. Questa dimostrazione può essere ripetuta tal quale per tutti gli altri componenti ed il risultato ottenuto è comunque del tutto generale.

Le grandezze parziali molari sono proprietà intensive di un sistema termodinamico

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \bar{Y}_k}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} n_i = 0$$



In conclusione



33

Data una proprietà estensiva Y di un sistema termodinamico:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_{j \neq 2}} dn_2 \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_N}\right)_{p, T, n_{j \neq N}} dn_N$$

si definisce grandezza parziale molare $\bar{Y}_i(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$ una quantità termodinamica che descrive come la proprietà estensiva Y del sistema considerato varia con la variazione del numero di moli del componente i -esimo, quando pressione, temperatura e numero di moli di tutti gli altri componenti restano costanti:

$$\bar{Y}_i(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

si è quindi dimostrato che:

- una proprietà estensiva Y è una funzione omogenea di grado 1 per cui conoscendo i valori delle grandezze parziali molari \bar{Y}_i per una certa composizione del sistema $(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$ è possibile ricavare il valore di Y .
- le grandezze parziali molari sono proprietà intensive del sistema, ossia funzioni omogenee di grado 0, esse non dipendono dalle dimensioni del sistema (numeri di moli) ma dai rapporti relativi (frazioni molari) e per esse vale la relazione a lato che afferma che le grandezze parziali molari non possono variare tutte insieme in modo arbitrario

$$Y = \sum_{i=1}^N n_i \bar{Y}_i$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_k}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = 0$$