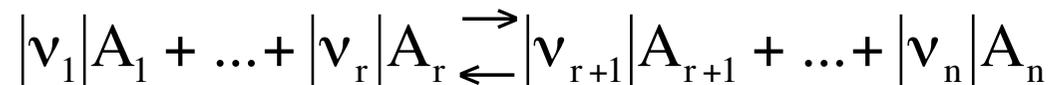


Equilibri chimici

Principi di Ingegneria Chimica Ambientale

Energia libera di reazione

Consideriamo una reazione generica



tale reazione è accompagnata da una variazione di energia libera pari a

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n v_i \mu_i \varepsilon = \Delta G_r \varepsilon$$

(si è trascurata la dipendenza di μ da ε)

il pedice r indica che si tratta di una variazione dovuta alla reazione; μ_i indica il *potenziale chimico* della specie chimica, che è l'energia di Gibbs parziale molare

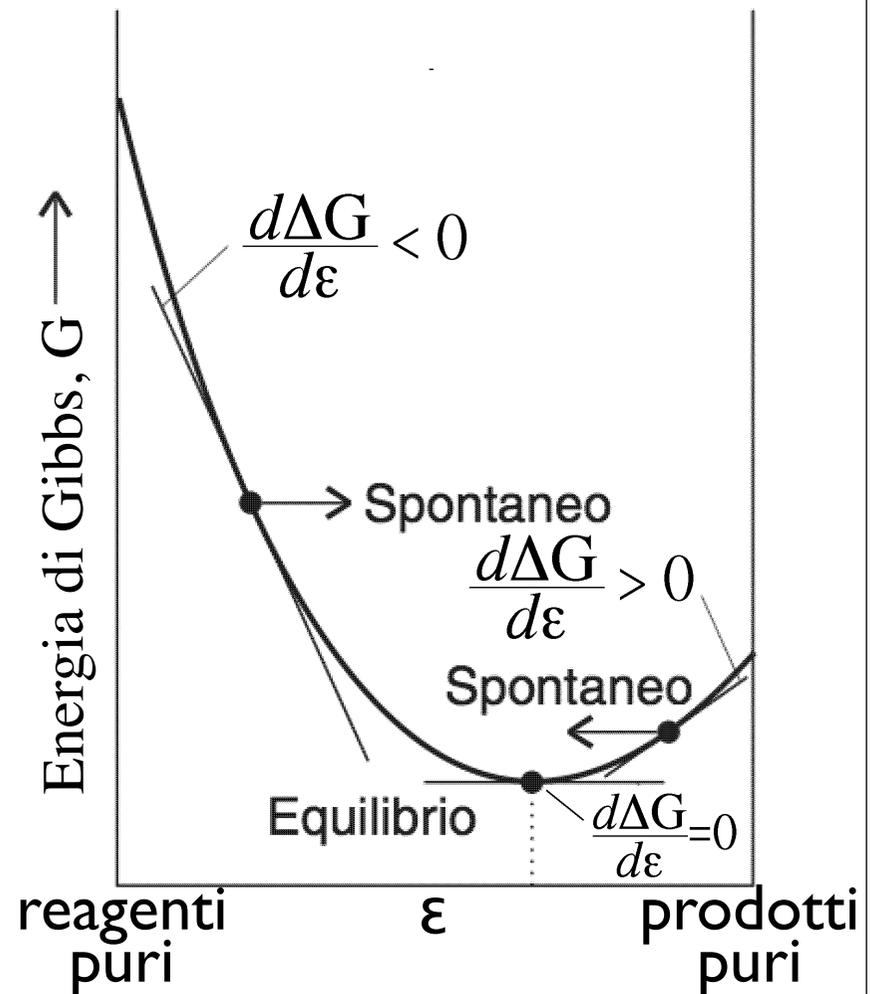
Energia libera di reazione

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i \varepsilon = \Delta G_r \varepsilon$$

in un sistema a T e P costante, ΔG è certamente decrescente nella direzione in cui la reazione avviene e raggiunge un minimo all'equilibrio

$$\frac{d\Delta G}{d\varepsilon} = \Delta G_r = 0$$

(si è trascurata la dipendenza di μ da ε , ma si può dimostrare che lo stesso risultato si raggiunge anche considerando tale dipendenza)



Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela di gas ideali

$$\Delta G_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i(T, P, y) = G_i(T, P) + RT \ln(y_i)$$

a $T = \text{cost.}$

$$dG = V dP = RT d \ln(P) \Rightarrow G_i(T, P) = G_i(T, P^\circ) + RT \ln(P/P^\circ)$$

$$\mu_i(T, P, y) = G_i(T, P^\circ) + RT \ln(P/P^\circ y_i)$$

Se $P^\circ = 1 \text{ bar}$, $G_i(T, P^\circ)$ è l'energia libera *standard* per la specie chimica.

Le energie libere *standard di formazione* sono tabellate a $T = 298 \text{ K}$

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela di gas ideali

$$\Delta G_r = \sum_{i=1}^n \nu_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^n \nu_i \ln\left(\frac{P}{1\text{bar}} y_i\right)$$

All'equilibrio, $\Delta G_r = 0 \Rightarrow \frac{-\sum_{i=1}^n \nu_i G_i^\circ}{RT} = \sum_{i=1}^n \nu_i \ln\left(\frac{P}{1\text{bar}} y_i\right)$

Definendo il ΔG standard di reazione come $\Delta G_r^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i G_i^\circ$

e sfruttando le proprietà dei logaritmi, si ottiene

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{P}{1\text{bar}} y_i\right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{1\text{bar}}\right)^{\sum \nu_i} \prod_{i=1}^n (y_i)^{\nu_i}$$

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela di gas ideali

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{P}{1\text{bar}} y_i\right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{1\text{bar}}\right)^{\nu} \prod_{i=1}^n (y_i)^{\nu_i}$$

Il primo membro dell'equazione viene chiamata **costante di equilibrio della reazione** e dipende solo dalla reazione e dalla temperatura

il Δ si riferisce alla reazione

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T) - T\Delta S_r^\circ(T)$$

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298\text{K}) + \Delta C_{p,mH}(T-298\text{K})$$

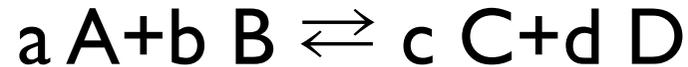
$$\Delta S_r^\circ(T) = \Delta S_r^\circ(298\text{K}) + \Delta C_{p,mS} \ln(T/298\text{K})$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298\text{K}) - T\Delta S_r^\circ(298\text{K}) + \Delta C_{p,mH}(T-298\text{K}) - T\Delta C_{p,mS} \ln(T/298\text{K})$$

$$\Delta S_r^\circ(298) = \frac{\Delta H_r^\circ(298) - \Delta G_r^\circ(298)}{298\text{K}}$$

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela di gas ideali



$$\nu = c + d - a - b$$

$$K_{eq}(T) \left(\frac{P}{1 \text{ bar}} \right)^{-\nu} = \left(\frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \right)$$

All'aumentare di K_{eq} , la reazione si sposta verso i prodotti

All'aumentare di P :

- se la reazione prevede un aumento del numero di moli ($\nu > 0$) l'equilibrio si sposta verso i reagenti
- se la reazione prevede una diminuzione del numero di moli ($\nu < 0$) l'equilibrio si sposta verso i prodotti
- se $\nu = 0$ l'equilibrio non si sposta (ma la miscela potrebbe non essere più un gas ideale)

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela liquide ideali

$$\Delta G_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i(T, P, y) = G_i(T, P) + RT \ln(x_i)$$

a $T = \text{cost.}$

$$dG = V dP \cong 0 \Rightarrow G_i(T, P) = G_i(T, P^\circ)$$

le propr. termodinamiche delle fasi condensate sono poco dipendenti dalla pressione

$$\mu_i(T, P, y) = G_i(T, P^\circ) + RT \ln(x_i)$$

Se $P^\circ = 1 \text{ bar}$, $G_i(T, P^\circ)$ è l'energia libera *standard* per la specie chimica.

Le energie libera *standard* sono tabellate a $T = 298 \text{ K}$

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela liquide ideali

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^n (x_i)^{\nu_i}$$

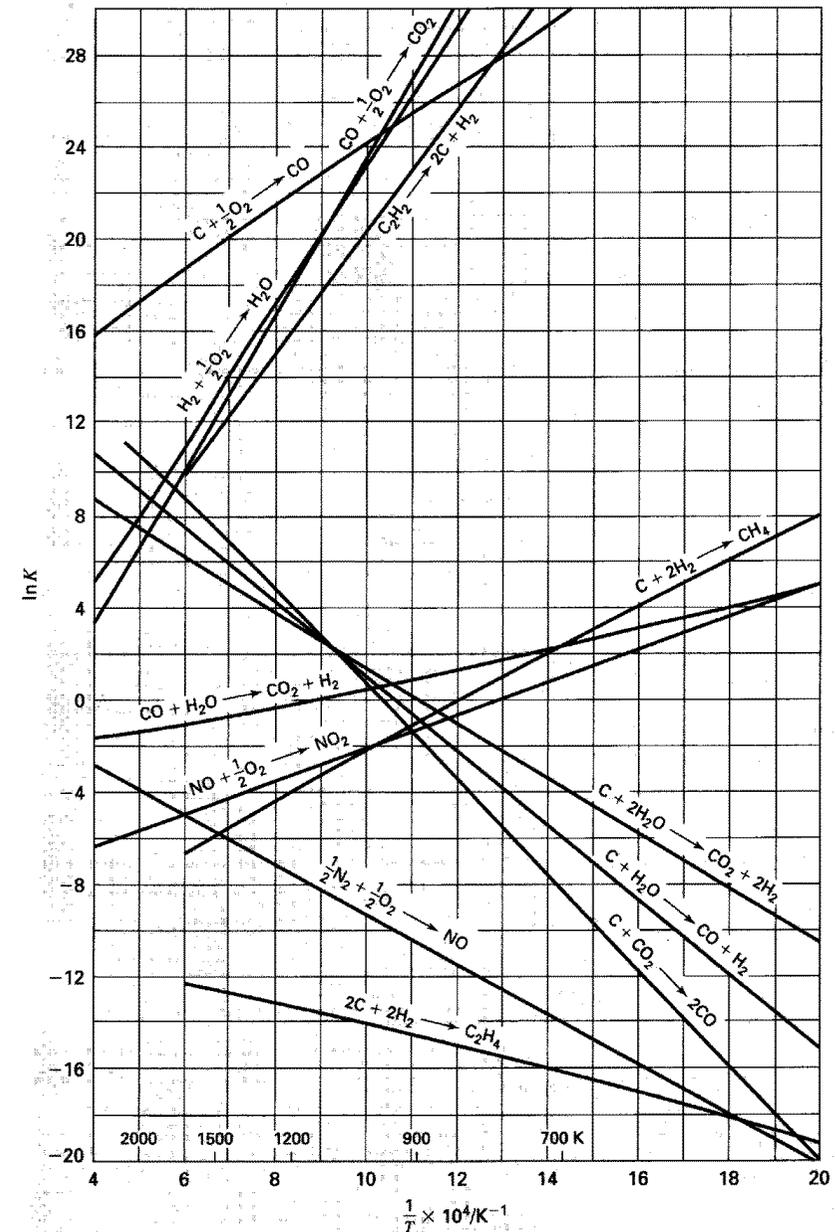
è opportuno ricordare che, mentre una miscela gassosa può essere efficacemente descritta dal modello ideale, allo stato liquido il comportamento di una miscela è spesso molto lontano dall'idealità.

Il modello usato vale anche per sostanze che formano miscele non-ideali, se le frazioni molari sono piccole (alta diluizione)

La costante di equilibrio

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$\Delta G_r^\circ(T)$ è una funzione debole della temperatura, e quindi in un intervallo non eccessivo di temperatura con buona approssimazione $\ln(K_{eq})$ è una funzione lineare di $1/T$



La costante di equilibrio

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$$K_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}\right)$$

K_{eq} è tipicamente crescente con T (decrescente con $1/T$) se la reazione è endotermica (tali reazioni sono favorite dall'aumento di temperatura) e decrescente con T (crescente con $1/T$) se la reazione è esotermica

