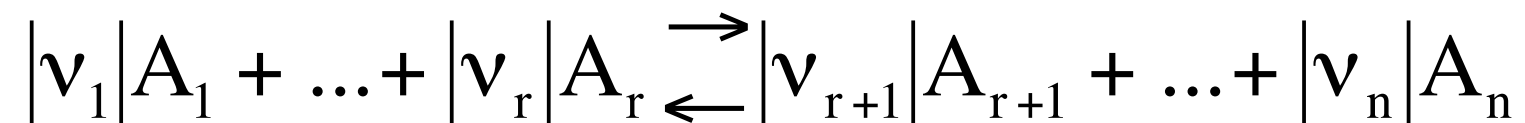


Equilibri di reazione

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

Reazione Chimica



ν_i =numeri stechiometrici, positivi per i prodotti,
negativi per i reagenti

$|\nu_i|$ =coefficienti stechiometrici

Grado di avanzamento di una reazione

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \Rightarrow n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon$$

n_i = numero di moli della specie "i" presenti in un dato istante.

$$n = \sum n_i$$

ε = grado di avanzamento

n_{i0} = numero di moli della specie "i" presenti all'istante iniziale

$$n_{i0} = \sum n_{i0}$$

$$n = \sum_i n_i = n_0 + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

Frazioni molari:

$$y_i (\text{opp. } x_i) = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon}$$

$$\sum_i \nu_i \equiv \nu \quad \text{Numero stechiometrico della reazione}$$

Oss: $n_i \geq 0$

$$\varepsilon \leq \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad \forall i$$

Equilibrio di una reazione chimica

L'energia libera di Gibbs del sistema reagente è legata a T, P e composizione

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

a T e P cost. $d(nG) = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\varepsilon \quad \left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i$

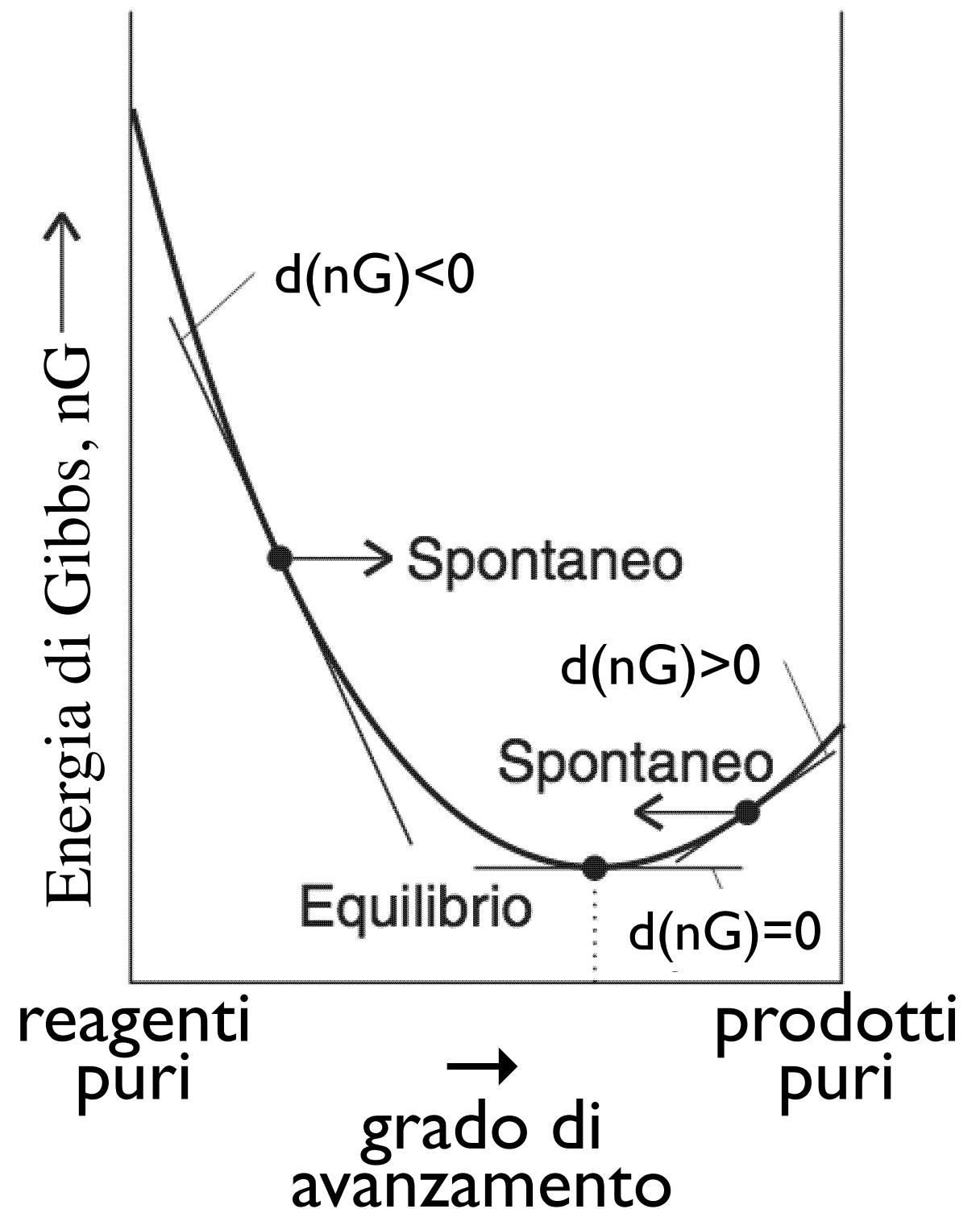
si raggiunge l'equilibrio chimico quando

$$\left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

Energia libera di reazione

$$\left(\frac{d(nG)}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

in un sistema a T e P costante, $d(nG)$ è certamente negativa se la reazione avviene realmente e nulla se la reazione raggiunge un equilibrio



Stato standard

$$G_i(T,P) = RT \ln(f_i) + \Gamma_i(T) \longrightarrow G_i^\circ(T,P^\circ) = RT \ln(f_i^\circ) + \Gamma_i(T)$$

$G_i(T,P^\circ)$ è l'energia libera *standard* per la specie chimica.
Le energie libere *standard di formazione* sono tabellate a $T=298K$

con $^\circ$ indichiamo lo **stato standard** per la specie:

gas specie pura, gas ideale,
pressione standard (1bar o 1 atm)
temperatura del sistema

liquidi specie pura, pressione standard (1bar o 1 atm)
temperatura del sistema

solidi specie pura, pressione standard (1bar o 1 atm)
temperatura del sistema

sol. acquose specie in soluzione diluita (che rispetta la legge di Henry) a frazione molare x_i° nota,
pressione standard, temperatura del sistema

Equilibrio di una reazione chimica

$$\left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

$$\begin{array}{l} G_i^\circ(T, P^\circ) = RT \ln(f_i^\circ) + \Gamma_i(T) \\ \mu_i(T, P, y) = RT \ln(\hat{f}_i) + \Gamma_i(T) \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right. \Rightarrow \mu_i(T, P, y) = G_i^\circ(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i G_i^\circ \nu_i + RT \sum_i \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right) \nu_i = 0$$

$$\exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^\circ \nu_i\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)^{\nu_i}$$

questo rapporto si chiama attività della specie i-esima

Equilibrio di una reazione chimica

$$\exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^\circ \nu_i\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)^{\nu_i}$$

$\sum_i G_i^\circ \nu_i \equiv \Delta G_r^\circ(T, P^\circ)$ variazione dell'energia libera standard dovuta alla reazione

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

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

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

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

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

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

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

La costante di equilibrio

raddoppiare i numeri stechiometrici fa cambiare la costante di equilibrio, ma non ha ovviamente effetto sulla relazione di equilibrio



con α numero qualsiasi

$$K_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^0 \nu_i\right)$$

$$\left(K_{eq, \text{Reazione 1}}\right)^\alpha = K_{eq, \text{Reazione 2}}$$

e, allo stesso tempo

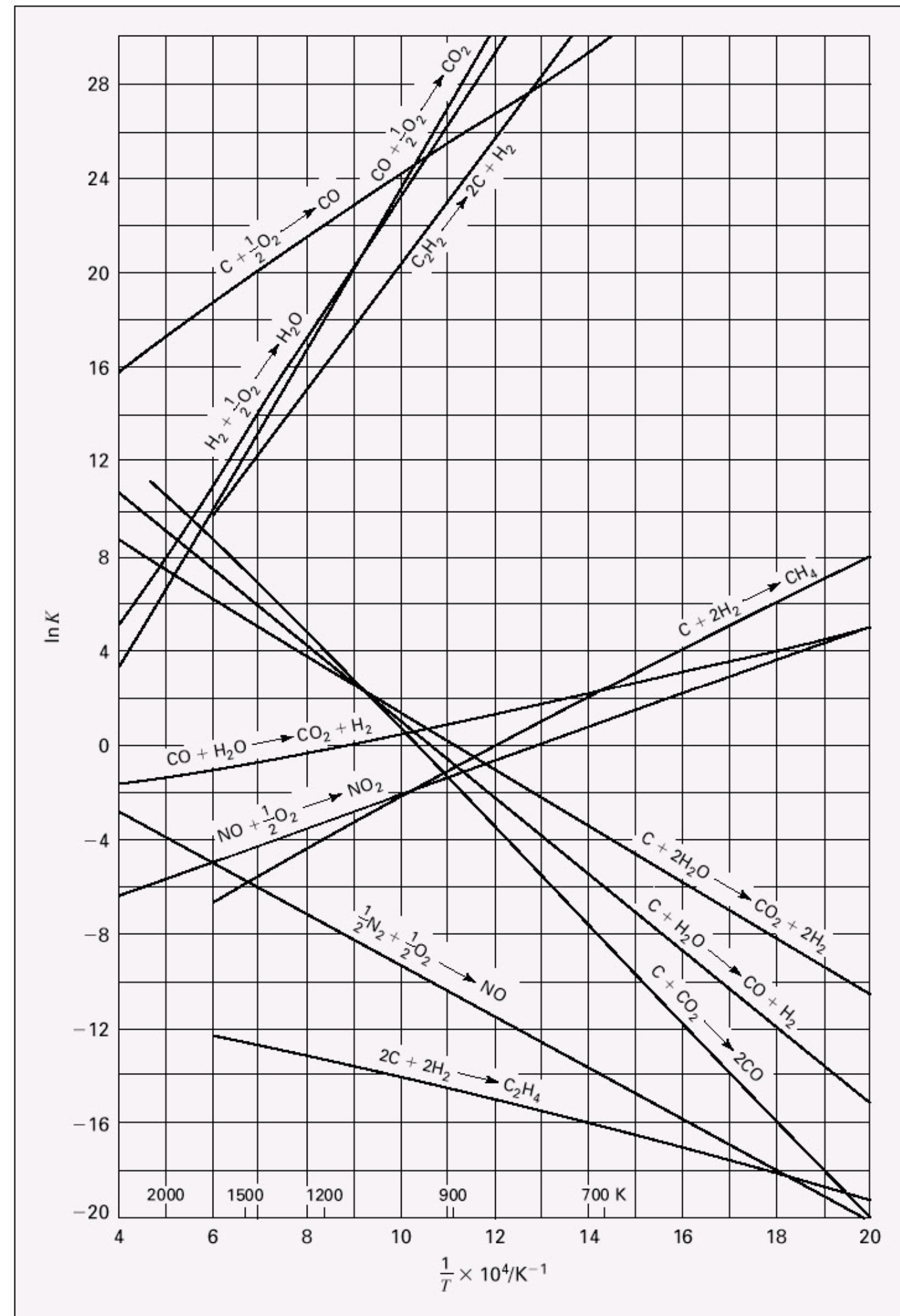
$$\underbrace{\left(\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o}\right)^{\nu_i}\right)^\alpha}_{\text{Reazione 1}} = \underbrace{\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o}\right)^{\alpha \nu_i}}_{\text{Reazione 2}}$$

La costante di equilibrio

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

dipende solo dalla reazione e dalla T

$\Delta G_r^\circ(T)$ 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 $1/T$



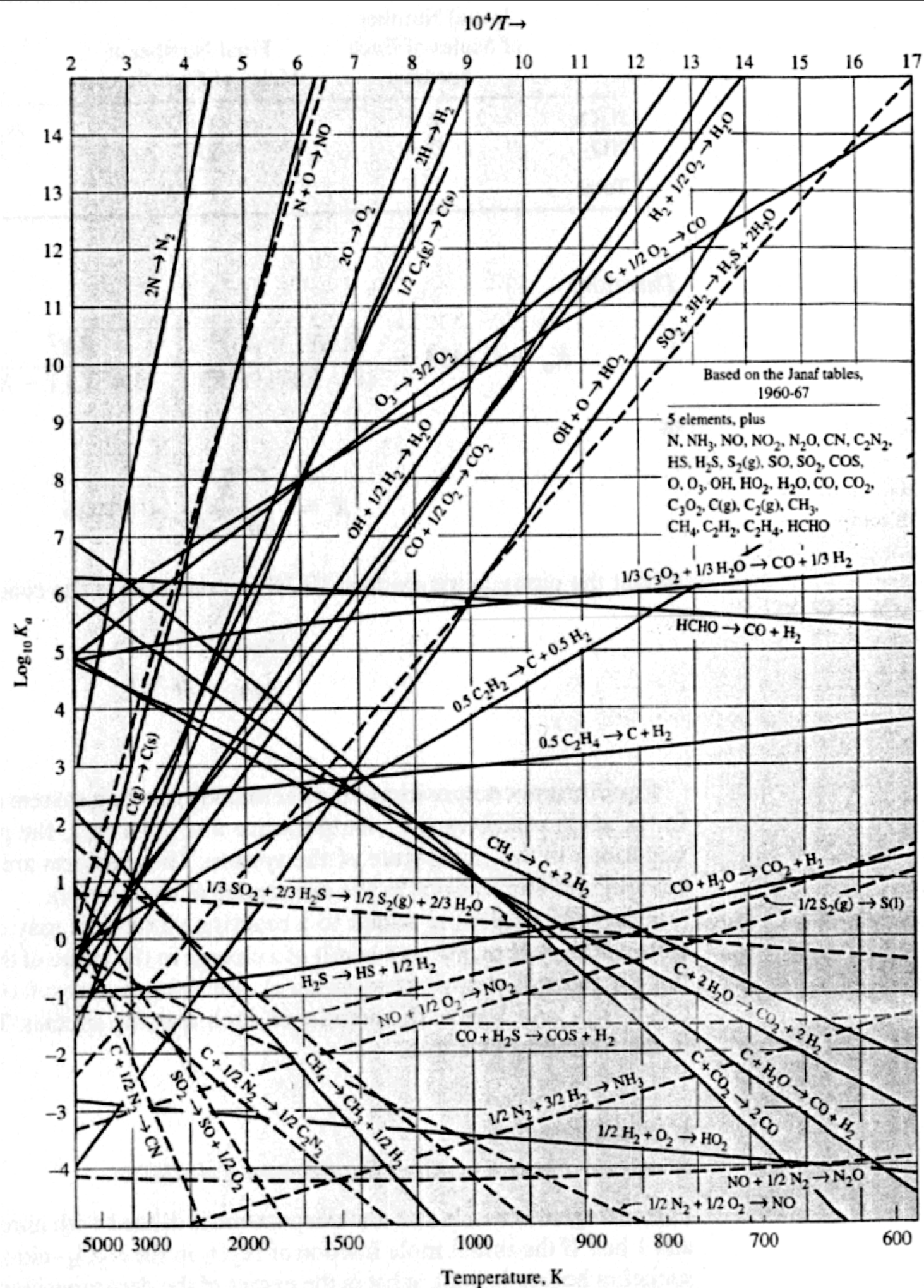
La costante di equilibrio

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

dipende solo dalla reazione e dalla T

Oss: la $K_{eq}(T)$ della reazione inversa è uguale all'inverso della $K_{eq}(T)$

$$K_{eq}^{inversa}(T) = \frac{1}{K_{eq}^{diretta}(T)}$$

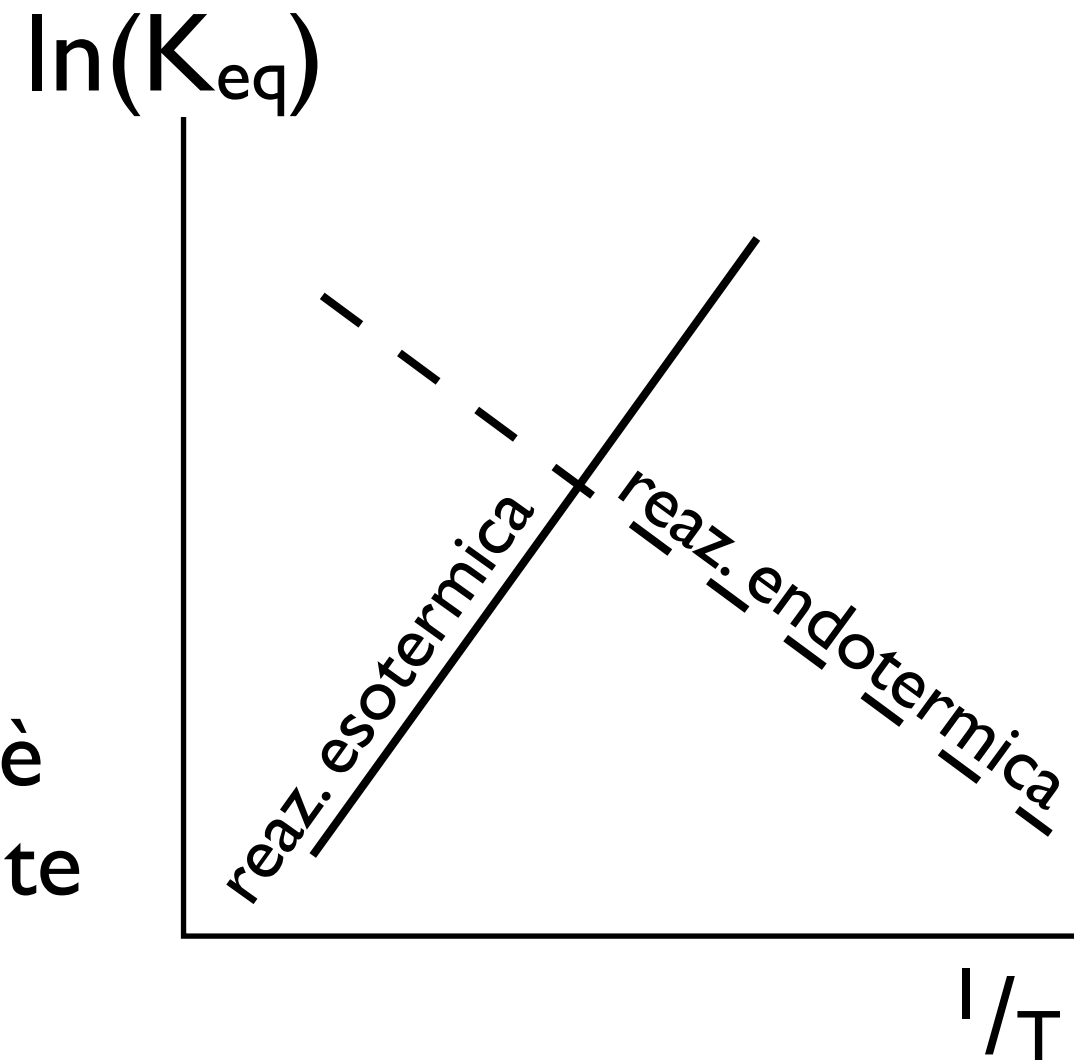


La costante di equilibrio

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

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

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



ricordiamo che, a P costante, $\left[\frac{d(G/RT)}{dT}\right]_P = -\frac{H}{RT^2}$ equazione di Van't Hoff

$$\exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^o v_i\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o}\right)^{v_i}$$

gas:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{y_i \phi_i P}{P^o}$$

se miscela di gas ideali

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{y_i P}{P^o}$$

se miscela ideale di gas reali

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{y_i f_i}{f_i^o} = \frac{y_i \phi_i P}{P^o}$$

liquidi:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{x_i \gamma_i f_i}{f_i^o} = x_i \gamma_i \exp\left(\frac{V_i^L (P - P^o)}{RT}\right) \approx x_i \gamma_i$$

se $\gamma_i=1$ (miscela ideale)

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \approx x_i$$

solidi:

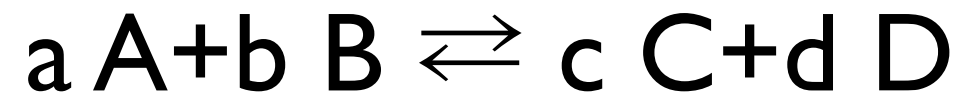
$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{f_i}{f_i^o} = \exp\left(\frac{V_i^S (P - P^o)}{RT}\right) \approx 1$$

sol. acquose:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{H_i x_i}{H_i x_i^o} = \frac{x_i}{x_i^o}$$

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.

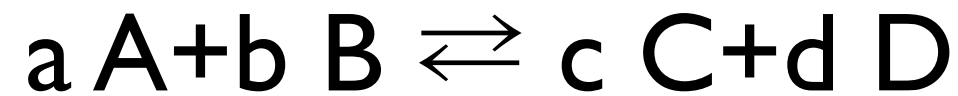
Se $K_{eq} \gg 1$ (di ordine 1000) la conversione è completa.

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 all'aumentare di P la miscela potrebbe non essere più un gas ideale)

Equilibrio chimico in fase gassosa

miscela di gas ideali



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

$$K_{eq}(T) \left(\frac{P}{1 \text{ bar}} \right)^{-\nu} n_T^{\nu} = \left(\frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \right)$$

L'aumento del numero di moli in fase gassosa (ottenuto ad esempio con l'aggiunta di inerti) gioca come una diminuzione di pressione.

All'aumentare del contenuto di inerti (aumenta n_T):

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

Equilibrio chimico in fase liquida

miscele liquide ideali

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

La pressione ha un effetto trascurabile, ma gli inerti giocano come per le reazioni in fase gassosa.

É 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.

Equilibrio chimico in presenza di più fasi

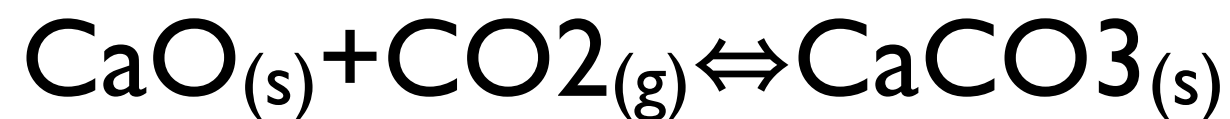
reazioni eterogenee

Se una o più specie chimiche all'equilibrio di reazione si trovano in fasi diverse bisogna tenerne conto nella relazione di equilibrio.

Il caso più semplice si presenta quando non si ha equilibrio di fase (ogni specie si trova esclusivamente in una fase).

Esempi:

Carbonatazione del monossido di calcio



Cracking catalitico del metano con formazione di Coke



Equilibrio chimico in presenza di più fasi

reazioni eterogenee

Se una o più specie chimiche all'equilibrio di reazione si trovano contemporaneamente in fasi diverse bisogna tenere conto delle relazioni di equilibrio fisico.

regola delle fasi per sistemi reagenti:

$$\mathbf{F=2-\Pi+N-r}$$

F=gradi di libertà

N=specie chimiche presenti

Π= fasi all'equilibrio

r=numero di reazioni indipendenti

Esempio: $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)}$

$\Pi = 2$ fasi solide + 1 gassosa

$F = 2 - 3 + 3 - 1 = 1$ grado di libertà

a T fissata l'equilibrio si ottiene ad una sola P ed un solo grado di conversione