

Esercitazione su equilibri chimici – parte 1

Si calcoli il grado di avanzamento per la reazione di ossidazione di SO₂ a SO₃ in un reattore che lavora nelle condizioni indicate nei seguenti punti:

- 1) alimentazione stechiometrica, entrante nel reattore a 25°C; temperatura del reattore = 25°C; pressione del reattore = 1 bar;
- 2) alimentazione stechiometrica, entrante nel reattore a 25°C; temperatura del reattore = 780°C; pressione del reattore = 1 bar;
- 3) alimentazione stechiometrica, entrante nel reattore a 25°C; temperatura del reattore = 780°C; pressione del reattore = 100 bar;
- 4) alimentazione con eccesso del 100% di ossigeno, entrante nel reattore a 25°C; temperatura del reattore = 780°C; pressione del reattore = 1 bar;
- 5) alimentazione con aria corrispondente ad un eccesso del 100% di ossigeno, entrante nel reattore a 25°C; temperatura del reattore = 780°C; pressione del reattore = 1 bar.

Soluzione

La reazione in esame è la seguente



La tabella seguente riassume i dati principali della reazione nel caso 1)

Specie	#	ν_i	IN [mol/s]	OUT [mol/s]	y_i
SO ₂	1	-1	1	1- ϵ	$\frac{1-\epsilon}{1.5-0.5\epsilon}$
O ₂	2	-1/2	0.5	0.5-0.5 ϵ	$\frac{0.5-0.5\epsilon}{1.5-0.5\epsilon}$
SO ₃	3	1	0	–	$\frac{\epsilon}{1.5-0.5\epsilon}$
tot	-	-1/2	1.5	1.5-0.5 ϵ	1

Si hanno i seguenti valori per il calore di reazione e per l'energia libera di Gibbs alla temperatura di 25°C:

$$\Delta H_{298}^0 = -98890 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -70866 \text{ J/mol}$$

La costante cinetica vale

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70866}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 2.61e12$$

In termini di produttoria delle fugacità, la costante cinetica può essere espressa come di seguito

$$K = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.5} \left(\frac{1-\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-1} \left(\frac{0.5-0.5\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-0.5} \left(\frac{\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^1 = 2.61e12$$

Poiché il reattore lavora a 1 bar, il termine che tiene conto della pressione non ha influenza sulla produttoria.

Risolvendo, si ricava un grado di avanzamento praticamente unitario ($\varepsilon=0.9999999935$) il che significa che la reazione è completamente spostata verso destra, come ci si aspettava dato l'elevato valore della costante di equilibrio.

Il risultato cambia quando si prende in considerazione un'altra temperatura di funzionamento del reattore, come nel caso 2) quando la temperatura vale 780°C (1053 K).

In tal caso, infatti, pur restando inalterati i parametri riportati nella tabella riassuntiva, occorre calcolare la costante di reazione ad un'altra temperatura, per far la qual cosa bisogna considerare la formula seguente

$$-\ln K = \frac{\Delta G_{298}^0 - \Delta H_{298}^0}{R \cdot 298.15} + \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT - \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT$$

Si riportano quindi i valori dei coefficienti necessari al calcolo dei calori specifici

Specie	coefficienti per il Cp			
	A	B	C	D
SO ₂	5.699e00	8.010 e -4	0	-1.015 e 5
O ₂	3.639 e 00	5.060 e -4	0	-2.270 e 4
SO ₃	8.060 e 00	1.056 e -3	0	-2.028 e 5
—	5.415 e -1	2.000 e -6	0	-8.995 e 4

Si ricava quindi

$$-\ln K = 11.31 - 11.30 + 0.184 - 0.219 = -0.02597$$

$$K = 1.026$$

Per trovare il grado di avanzamento, occorre risolvere quindi la seguente equazione

$$K = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.5} \left(\frac{1-\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-1} \left(\frac{0.5-0.5\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-0.5} \left(\frac{\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^1 = 1.026$$

da cui si ricava $\varepsilon=0.338$.

Il caso 3) differisce dal caso 2) solo per il valore della pressione di esercizio (100 bar): pertanto il valore della costante di equilibrio non varia (dipende solo dalla temperatura di esercizio), ma cambia il grado di conversione, in quanto l'equazione da risolvere in questo caso è

$$K = \left(\frac{100}{1}\right)^{-0.5} \left(\frac{1-\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-1} \left(\frac{0.5-0.5\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^{-0.5} \left(\frac{\varepsilon}{1.5-0.5\varepsilon}\right)^1 = 1.026$$

da cui si ricava $\varepsilon=0.7679$.

Il caso 4) prevede invece la presenza di un eccesso di ossigeno e – pertanto – impone di compilare di nuovo la tabella riassuntiva.

In questo caso, infatti, la tabella differisce dai casi 1), 2) e 3) per la presenza di ossigeno in eccesso, che fa variare non solo la riga relativa all'ossigeno ma anche tutte le frazioni molari.

Specie	#	ν_i	IN [mol/s]	OUT [mol/s]	y_i
SO ₂	1	-1	1	1- ε	$\frac{1-\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}$
O ₂	2	-1/2	1	1-0.5 ε	$\frac{1-0.5\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}$
SO ₃	3	1	0	–	$\frac{\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}$
tot	-	-1/2	2	2-0.5 ε	1

Come nei casi 2) e 3), poiché non varia la temperatura di reazione (780°C), non varia il valore della costante d'equilibrio chimico.

Si ha quindi

$$K = 1.026$$

Per trovare il grado di avanzamento, occorre risolvere quindi la seguente equazione, che differisce da quella vista nei casi 1), 2) e 3) perché diverse sono le espressioni delle frazioni molari dei prodotti e dei reagenti:

$$K = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.5} \left(\frac{1-\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}\right)^{-1} \left(\frac{1-0.5\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}\right)^{-0.5} \left(\frac{\varepsilon}{2-0.5\varepsilon}\right)^1 = 1.026$$

In questo caso, si ricava $\varepsilon=0.406$.

Il caso 5) differisce dal caso 4) per l'ulteriore presenza di azoto che entra nel reattore con l'aria alimentata come fonte di ossigeno: il valore della costante di equilibrio non varia (dipende solo dalla temperatura di esercizio), ma cambierà il grado di conversione.

La tabella riassuntiva in questo caso è la seguente:

Specie	#	ν_i	IN [mol/s]	OUT [mol/s]	y_i
SO ₂	1	-1	1	1- ϵ	$\frac{1-\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}$
O ₂	2	-1/2	1	1-0.5 ϵ	$\frac{1-0.5\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}$
SO ₃	3	1	0	-	$\frac{\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}$
N ₂	4	0	$\frac{79}{21} \cdot 1$	$\frac{79}{21} \cdot 1$	$\frac{\frac{79}{21}}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}$
tot	-	-1/2	$2+\frac{79}{21}$	$2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon$	1

Per trovare il grado di avanzamento, occorre risolvere quindi la seguente equazione:

$$K = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.5} \left(\frac{1-\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}\right)^{-1} \left(\frac{1-0.5\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}\right)^{-0.5} \left(\frac{\epsilon}{2+\frac{79}{21}-0.5\epsilon}\right)^1 = 1.026$$

da cui si ricava $\epsilon=0.2861$.