

Termodinamica delle trasformazioni chimiche

2.2.1 Introduzione

Partendo dalle leggi della termodinamica formulate nel 19° secolo nell'ambito dello studio della conversione di varie forme di energia e di quello delle macchine termiche, è possibile caratterizzare in modo quantitativo i fenomeni più vari, calcolando per es. la quantità di calore necessaria per fare avvenire un certo processo chimico o le condizioni di equilibrio a cui giunge una data reazione chimica.

Con l'espressione condizione di equilibrio si intende quella situazione raggiunta dopo un certo tempo (teoricamente infinito) da una data quantità di materia (sistema) soggetta a determinati vincoli (per es., quello di non variare il valore della temperatura e della pressione), e da cui non ha più alcuna tendenza a spostarsi. Più precisamente, intendendo con *stato* l'insieme dei valori assunti dalle grandezze termodinamiche di un sistema in una data condizione, questo è detto di *equilibrio stabile* se è indipendente dal tempo e dalla sua storia precedente e se è in grado di resistere inalterato a fluttuazioni di limitata entità nei valori di quelle grandezze, altrimenti si ha uno *stato di non equilibrio* oppure uno *stato di equilibrio metastabile*.

Gli stati di equilibrio rappresentano il principale campo di applicazione delle leggi della termodinamica. In altri termini, tali leggi ci consentono di conoscere qual è lo stato finale raggiungibile da un qualsiasi sistema, ma non come questo ci arriva né con quale velocità. Nel caso delle trasformazioni chimiche, per es., la termodinamica consente di sapere se certi composti chimici si trasformano spontaneamente in altri composti (oppure no) e la quantità dei diversi prodotti finali all'equilibrio, ma non consente di sapere né come né in quanto tempo avviene la trasformazione, ovvero, nel nostro caso, il riarrangiamento degli atomi presenti in un sistema all'interno delle molecole di diversi composti.

Nello studio termodinamico delle trasformazioni chimiche, solitamente si trascurano gli effetti di superficie e di deformazione e gli sforzi viscosi, cosicché il solo sforzo meccanico esterno considerato è quello di una pressione uniforme. Inoltre, sono solitamente trascurabili gli effetti dovuti a campi di potenziale (per es., elettrico o gravitazionale), così come quelli derivanti da trasformazioni nucleari o da variazioni macroscopiche dell'energia cinetica del sistema.

A parte queste semplificazioni, ci sono altri due vincoli a cui un sistema in cui avviene una trasformazione chimica deve sottostare: quello di conservazione della materia (o *vincolo stechiometrico*), consistente nel fatto che in una trasformazione chimica gli atomi vengono scambiati tra molecole diverse, ma non si creano o si distruggono, e quello di non negatività del numero di moli (ossia che un numero di moli negativo non ha alcun significato fisico). Questi due vincoli, apparentemente banali, hanno in realtà una grande importanza pratica nel calcolo delle condizioni di equilibrio di sistemi reali.

Sulla base di queste assunzioni è possibile definire il problema da risolvere: calcolare il valore di alcune grandezze che caratterizzano un sistema in cui possono aver luogo trasformazioni chimiche quando sia stato raggiunto lo stato di equilibrio (per es., il numero di moli dei diversi composti presenti nel sistema) sulla base dei valori assegnati di altre grandezze (per es., temperatura, pressione e così via). È importante sottolineare che tale stato può essere ipotetico, raggiungibile dal sistema solo in un tempo infinito; infatti, la velocità con cui un sistema si evolve dallo stato iniziale a quello di equilibrio è un problema che esula dalla termodinamica ed è, nel caso di sistemi reagenti, l'ambito di studio della cinetica chimica. Ciò nonostante, le informazioni che possono essere dedotte da uno studio termodinamico, cioè l'identificazione delle condizioni asintotiche di equilibrio a cui un sistema reagente può giungere, sono assai importanti in quanto definiscono, appunto, una condizione limite che non può essere superata, la cui struttura teorica fu definita alla fine del 19° secolo dai fondamentali lavori di Josiah Willard Gibbs (Gibbs, 1928).

Il problema principale, non ancora completamente risolto, al fine di ottenere soluzioni nella forma di valori numerici utilizzabili nella pratica, consiste nella rappresentazione della realtà attraverso modelli. In altri termini, la descrizione modellistica ancora incompleta delle interazioni molecolari spesso non consente di valutare correttamente le funzioni termodinamiche necessarie per caratterizzare le condizioni di equilibrio di un sistema reale.

Nel seguito verranno discussi sia l'impianto teorico generale necessario per la definizione delle condizioni di equilibrio di un sistema in cui possono avvenire trasformazioni chimiche, sia alcuni casi particolari di rilevante interesse applicativo.

2.2.2 Bilancio di materia

Le leggi della termodinamica possono essere formalizzate nelle equazioni di bilancio. Un bilancio è la traduzione in termini matematici dell'affermazione che, per ogni data grandezza estensiva (per es. il numero di moli) in un sistema, la somma dei flussi netti entranti e della quantità netta prodotta nell'unità di tempo deve essere uguale alla variazione netta nel tempo della quantità presente all'interno del sistema stesso. Col termine flussi netti entranti nel sistema si intende la differenza tra i flussi entranti e quelli uscenti; con quantità netta prodotta, la differenza tra la quantità prodotta e quella consumata in un intervallo di tempo infinitesimo dt , divise per dt ; con variazione netta nel tempo, la differenza tra l'aumento e la diminuzione della quantità presente all'interno del sistema stesso, sempre in un intervallo di tempo infinitesimo dt , divisi per dt . Questa affermazione – applicata alla materia, all'energia e all'entropia – non è mai stata smentita da alcuna evidenza sperimentale e, quindi, la si ritiene di validità generale.

È invalso l'uso di separare, nella scrittura delle equazioni di bilancio, i flussi associati alle portate massiche che attraversano la superficie di controllo (che delimita il sistema) dagli altri flussi e di considerare separatamente i contributi associati alle portate massiche entranti e quelli associati alle portate massiche uscenti. La formulazione generale di una equazione di bilancio risulta quindi essere:

$$[1] \quad (\text{accumulo}) = (\text{in}_{\text{mat}}) - (\text{out}_{\text{mat}}) + (\text{flussi in}) + (\text{generazione})$$

dove tutti i termini hanno dimensioni pari a quelle della grandezza estensiva sottoposta a bilancio diviso per il tempo. Il termine *accumulo* è positivo se prevale l'aumento all'interno del sistema rispetto alla diminuzione; i flussi associati alle portate materiali che entrano (in_{mat}) o escono (out_{mat}) dal sistema sono entrambi positivi grazie al segno meno posto davanti al termine uscente; il termine *flussi in* tiene conto dei flussi che attraversano la superficie di controllo senza essere associati a flussi materiali e risulta positivo se prevalgono i contributi in ingresso, mentre è negativo se prevalgono quelli in uscita; infine, il termine *generazione* è positivo se prevale la quantità prodotta su quella consumata nell'intervallo di tempo dt e negativo viceversa.

Nel caso di sistemi nei quali sia presente più di un composto è possibile applicare la relazione generale di bilancio al numero di moli n_i di ciascuna specie presente nel sistema per ottenere la seguente relazione:

$$[2] \quad \frac{dn_i}{dt} = \tilde{n}_{i,\text{in}} - \tilde{n}_{i,\text{out}} + \tilde{R}_i$$

dove \tilde{R}_i rappresenta la velocità di produzione molare del composto i -esimo all'interno del sistema dovuta esclusivamente alle trasformazioni chimiche. Moltiplicando tutti i termini di questa relazione per il peso molecolare del composto il bilancio di materia molare può essere facilmente riscritto in termini massici.

Nell'ambito della termodinamica, però, non è possibile utilizzare il bilancio di materia nella forma completa presentata sopra, in quanto questa disciplina, come si è detto, non si occupa della velocità con cui un sistema si evolve. Il bilancio rappresentato dall'equazione [2], viceversa, descrive la dinamica di un sistema e richiede la conoscenza della velocità di produzione del composto, cioè della velocità delle reazioni chimiche. Nell'ambito della termodinamica, però, si possono

utilizzare due forme particolari del bilancio di materia: quello per sistemi chiusi e quello per sistemi aperti che operano in condizioni stazionarie.

Per sistemi chiusi (privi di scambi di materia tra il sistema e l'ambiente esterno) il bilancio precedente diventa:

$$[3] \quad \frac{dn_i}{dt} = \tilde{R}_i$$

assumendo che \tilde{R}_i sia una funzione del tempo, moltiplicando entrambi i membri della [3] per dt e integrando tra uno stato iniziale qualsiasi e lo stato di equilibrio, si ottiene:

$$[4] \quad dn_i = \tilde{R}_i dt \rightarrow \int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \int_0^\infty \tilde{R}_i dt \rightarrow n_i - n_i^0 = \int_0^\infty \tilde{R}_i dt = R_i$$

In questa relazione R_i rappresenta il numero di moli del composto che devono essere prodotte (o consumate, se il valore è negativo) all'interno del sistema attraverso le trasformazioni chimiche per raggiungere le condizioni di equilibrio. Nella relazione finale non è più presente la velocità di produzione, e quindi l'applicazione di questa forma particolare del bilancio di materia rientra nell'ambito della termodinamica.

Per sistemi aperti in condizioni stazionarie (quelle per cui il termine di accumulo è nullo e quindi la quantità di materia presente nel sistema non varia nel tempo) l'equazione di bilancio [2] diventa:

$$[5] \quad \tilde{n}_{i,\text{in}} - \tilde{n}_{i,\text{out}} + \tilde{R}_i = 0$$

Questa relazione trova applicazione in termodinamica se si assume che all'uscita si raggiungano le condizioni di equilibrio. In questo caso, poiché \tilde{R}_i rappresenta la variazione di portata molare del composto i -esimo necessaria al raggiungimento delle condizioni di equilibrio, nell'equazione di bilancio non compare più la velocità di produzione. L'applicazione di questa relazione, quindi, rientra ancora nella termodinamica.

2.2.3 Sistemi chiusi

Dovendo discutere di trasformazioni chimiche risulta naturale considerare inizialmente i sistemi chiusi. In tali sistemi, poiché ogni scambio di materia con l'ambiente esterno è impedito per definizione, le variazioni del numero di moli delle specie presenti sono dovute unicamente alle trasformazioni chimiche che avvengono nel sistema stesso.

Relazione generale di equilibrio

In un sistema chiuso la combinazione del primo e del secondo principio della termodinamica fornisce la relazione generale (per maggiori dettagli su questa e altre relazioni termodinamiche fondamentali utilizzate nel seguito, v. cap. 2.1 e Smith e Missen, 1982; Sandler, 1989; Smith *et al.*, 1996; Perry e Green, 1998):

$$[6] \quad TdS - dU - PdV \geq 0$$

dove l'uguaglianza vale in condizioni di reversibilità. La [6] coinvolge solo funzioni di stato e quindi deve essere soddisfatta per ogni trasformazione spontanea che avviene in un sistema chiuso, comprese le trasformazioni chimiche. Per un sistema soggetto al vincolo di temperatura e pressione costanti, si ha che $dT = dP = 0$ e quindi la relazione precedente diventa:

$$[7] \quad TdS - dU - PdV = d(TS) - dU - d(PV) = d(TS - U - PV) = -dG \geq 0$$

Pertanto l'energia libera di Gibbs, $G=U+PV-TS$, può solo diminuire a seguito di una trasformazione spontanea e, quindi, in condizioni di equilibrio a temperatura e pressione costanti, essa deve essere minima. Ovviamente, una volta che un sistema ha raggiunto le condizioni di equilibrio mediante una trasformazione qualsiasi (e dunque non necessariamente a temperatura e pressione costanti), la sua energia libera di Gibbs deve essere comunque minima rispetto a qualsiasi variazione dello stato del sistema (in particolare del numero di moli dei composti presenti) a quella temperatura e a quella pressione. Le conclusioni che si traggono partendo dal caso particolare di temperatura e pressione costante sono quindi del tutto generali.

L'applicazione di questa relazione generale di equilibrio a sistemi reali richiede di inserire i vincoli che descrivono il caso reale di interesse; in particolare, il vincolo stechiometrico e quello di non negatività del numero di moli.

Vincolo stechiometrico

La conservazione della materia implica che il numero di moli di una specie atomica nei due stati che si considerano (quello iniziale e quello finale, di equilibrio) deve essere uguale. Quindi, se inizialmente sono presenti nel sistema per es. 50 atomi di idrogeno, nello stato di equilibrio si dovranno ritrovare gli stessi 50 atomi di idrogeno, eventualmente in molecole diverse da quelle in cui erano presenti inizialmente. Questa affermazione può essere formalizzata scrivendo una relazione matematica per ciascuna delle specie atomiche (presenti in numero pari a N_{at}):

$$[8] \quad \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i^{\circ} = b_k \quad k = 1, \dots, N_{at}$$

in cui a_{ki} è il numero di atomi di tipo k presenti nella molecola della specie i ; N il numero di specie molecolari, l'apice $^{\circ}$ indica lo stato iniziale e b_k è quindi il numero di atomi k presenti inizialmente. Queste relazioni possono anche essere scritte in una forma vettoriale più compatta:

$$[9] \quad \mathbf{A} \mathbf{n} = \mathbf{A} \mathbf{n}^{\circ} = \mathbf{b}$$

dove \mathbf{A} è la matrice atomi-specie i cui elementi sono gli a_{ki} . La notazione vettoriale è particolarmente efficace quando si ha un numero elevato di specie atomiche e molecolari.

Il vincolo stechiometrico, rappresentato dalla relazione precedente, deriva dal fatto che \mathbf{b} è fissato dallo stato iniziale del sistema ed è costante. Tale vincolo impone che il numero di moli delle specie presenti nello stato di equilibrio non può assumere un valore arbitrario ma deve rispettare le N_{at} relazioni [9].

Considerando, per es., un sistema chiuso in cui siano presenti H_2 , O_2 e H_2O , contenente inizialmente una mole di H_2 e due moli di O_2 , si può definire un *vettore delle specie* presenti come:

$$[10] \quad \mathbf{S} = [\text{H}_2 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{O}_2]^t$$

dove l'apice t indica il vettore trasposto. Questo vettore serve a ordinare le specie da 1 a N : in questo caso la specie 1 è H_2 , la specie 2 è H_2O e la specie 3 è O_2 . Il *vettore degli atomi* (che svolge una funzione analoga) è invece:

$$[11] \quad \mathbf{E} = [\text{OH}]^t$$

Ne consegue che la matrice atomi-specie in questo caso è:

$$[12] \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

dove le righe sono relative alle specie atomiche (O e H, dall'alto in basso) e le colonne alle specie molecolari (H_2 , H_2O e O_2 da sinistra a destra). Il vettore del numero di moli, sulla base dell'ordinamento deciso per le specie, è quindi:

$$[13] \quad \mathbf{n} = [n_{\text{H}_2} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} \quad n_{\text{O}_2}]^t$$

e il vettore del numero di moli iniziali in questo caso è

$$[14] \quad \mathbf{n}^{\circ} = [1 \quad 0 \quad 2]^t$$

Il vettore del numero di moli iniziale degli atomi, quindi, è calcolabile come

$$[15] \quad \mathbf{b} = \mathbf{A} \mathbf{n}^{\circ} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 2 \end{bmatrix}$$

e il vincolo stechiometrico assume la forma riassunta nelle seguenti equazioni algebriche lineari:

$$[16] \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} n_{\text{H}_2} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} \\ n_{\text{O}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 2 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{cases} n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{O}_2} = 4 \\ 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \end{cases}$$

che impongono la conservazione del numero di moli di ossigeno e di idrogeno, rispettivamente. Un'importante conseguenza dell'equazione [9] è che il vincolo stechiometrico dipende solo dal numero di moli iniziali degli atomi presenti, e non da quello dei composti. Ciò significa che sistemi contenenti inizialmente un diverso numero di moli delle specie molecolari, ma lo stesso numero di moli delle specie atomiche, originano lo stesso vincolo stechiometrico e quindi raggiungono lo stesso stato di equilibrio. In altri termini, due sistemi chiusi contenenti inizialmente 1 mole di H_2 , 1 di H_2O e 0 di O_2 , oppure 2 moli di H_2 , 0 di H_2O e 0,5 di O_2 , contengono entrambi 4 moli di atomi di H e 1 mole di atomi di O e quindi conducono allo stesso vettore \mathbf{b} . Lo stato di equilibrio che raggiungeranno i due sistemi, per assegnati valori di temperatura e pressione, sarà quindi lo stesso.

L'esistenza del vincolo stechiometrico modifica in modo sostanziale la condizione di equilibrio [7]. Ad assegnati valori della temperatura e della pressione, la condizione di equilibrio del sistema, infatti, non è più caratterizzata dal valore minimo dell'energia libera di Gibbs a quella temperatura e pressione, ma dal minimo valore dell'energia libera di Gibbs che a quella temperatura e pressione soddisfa il vincolo stechiometrico. In termini matematici, il problema non si presenta più come la ricerca del minimo assoluto di una funzione, ma come la ricerca di un minimo vincolato. Questo può essere fatto utilizzando diversi metodi, tra cui i più utilizzati sono quello stechiometrico (o del grado di avanzamento) e quello non stechiometrico (solitamente basato sul metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange).

Metodo del grado di avanzamento per sistemi semplici

Tornando all'esempio del sistema chiuso contenente H_2 , H_2O e O_2 utilizzato in precedenza, si nota come grazie al vincolo stechiometrico (cioè alle due equazioni [16]), il numero di incognite del problema (rappresentate dal numero di moli dei composti presenti nello stato di equilibrio) non è più pari al numero di composti presenti (3 in questo esempio: numero di moli di H_2 , H_2O e O_2), ma al numero di composti presenti meno il numero di vincoli rappresentati dalle equazioni [9]. Nell'esempio considerato il numero di vincoli è pari a 2 e quindi il numero di variabili indipendenti è pari a $3-2=1$. Ciò significa che, una volta noto il valore del numero di moli di un

composto, quello degli altri due composti è fissato dal vincolo stechiometrico e può essere calcolato con le due equazioni [16]. In generale, il numero NA di equazioni indipendenti presenti nel sistema algebrico lineare [9] è pari al rango della matrice atomi-specie A :

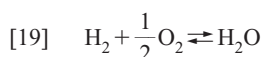
$$[17] \quad NA = \text{rango}(A)$$

dove NA risulta solitamente, ma non sempre, pari al numero di specie atomiche presenti nel sistema, N_{at} . Per es., si verifica facilmente che un sistema contenente NH_3 , CO_2 , H_2O e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ coinvolge 4 specie atomiche (N, H, C e O), ma dai bilanci materiali su tali specie atomiche si originano solo 3 equazioni indipendenti. Infatti, in questo caso, il rango della matrice atomi-specie è 3. In generale, quindi, il numero di variabili indipendenti del problema, indicato nel seguito con NR , è pari al numero di specie presenti, N , meno il numero di equazioni indipendenti che nascono dalle relazioni [9], NA :

$$[18] \quad NR = N - NA$$

Il calcolo del numero di moli di tutte le specie presenti in condizioni di equilibrio richiede quindi la scrittura di NR equazioni per la valutazione del numero di moli di NR composti; il numero di moli dei rimanenti NA composti può poi essere calcolato dalle NA equazioni indipendenti [9]. Un metodo molto utilizzato per ridurre il numero delle variabili da N a NR (tenendo implicitamente conto delle NA equazioni derivanti dal vincolo stechiometrico) è quello del grado di avanzamento. Per semplicità di esposizione verrà discusso dapprima il caso particolare di $NR=1$ (che identifica i cosiddetti *sistemi semplici*); mentre la generalizzazione al caso di $NR>1$ (i cosiddetti *sistemi complessi*) verrà discussa in seguito.

Nella scrittura di una reazione per ottenere delle informazioni di tipo quantitativo è necessario bilanciare la stessa introducendo i coefficienti stechiometrici:



È noto che bilanciare una reazione chimica significa imporre che il numero di atomi di una data specie presenti tra i reagenti sia uguale al numero di atomi di quella specie presenti tra i prodotti: ciò non significa altro che imporre il vincolo stechiometrico [9]. In altri termini, una reazione chimica bilanciata impone che, affinché i bilanci materiali sulle specie atomiche siano rispettati, la variazione del numero di moli di ciascuna specie non può essere arbitraria, ma deve rispettare il vincolo stechiometrico. Nella termodinamica delle trasformazioni chimiche, quindi, una reazione chimica può essere vista come una *equazione stechiometrica* che traduce il principio di conservazione della materia a livello di specie atomiche. Per questo risulta più utile, anche se meno intuitivo, scrivere una reazione chimica nella forma:

$$[20] \quad 0 = -\text{H}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0 = \sum_{j=1}^N v_j S_j$$

dove S_j indica i diversi composti e v_j i relativi coefficienti stechiometrici assunti con una convenzione di segno: positivi per i prodotti e negativi per i reagenti. In questo modo, a ogni equazione stechiometrica risulta associato un vettore stechiometrico, i cui elementi sono appunto i coefficienti stechiometrici. Per es., utilizzando l'ordinamento dei composti definito dal vettore [10], alla reazione [19] viene associato il seguente vettore stechiometrico:

$$[21] \quad \boldsymbol{v} = \left[-1 + 1 - \frac{1}{2} \right]'$$

Il vettore stechiometrico risulta utile per tradurre in una forma matematica semplice l'affermazione che la variazione del numero di moli delle specie presenti in una reazione chimica bilanciata non può essere arbitraria, ma deve rispettare il vincolo stechiometrico. Considerando per es. la reazione precedente, il vincolo indotto dal bilanciamento della reazione impone che se scompare una mole di H_2 deve scomparire mezza mole di O_2 e deve formarsi una mole di H_2O , secondo la relazione

$$[22] \quad \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{v_{\text{H}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{v_{\text{O}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

dove col simbolo Δ si è indicata una variazione. Un'equazione stechiometrica bilanciata impone, quindi, che il rapporto tra la variazione del numero di moli di un composto e il relativo coefficiente stechiometrico sia uguale per tutti i composti presenti nella reazione bilanciata, ovvero, in termini differenziali:

$$[23] \quad \frac{dn_j}{v_j} = d\lambda \quad j = 1, \dots, N$$

dove λ è il grado di avanzamento della reazione. Integrando la [23] tra lo stato di equilibrio e quello iniziale si ottiene la relazione generale:

$$[24] \quad \int_{n_j^0}^{n_j} dn_j = \int_0^\lambda v_j d\lambda \rightarrow n_j - n_j^0 = v_j \lambda$$

che può essere riassunta nella forma vettoriale:

$$[25] \quad \boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}^0 + \boldsymbol{v}\lambda$$

Questa relazione è nota come legge delle proporzioni definite. Confrontando la [25] con la [4] appare evidente che le due equazioni coincidono, pur di definire il termine di generazione per sistemi semplici come:

$$[26] \quad R_j = v_j \lambda$$

La [25], quindi, rappresenta i bilanci materiali per i singoli composti in una forma che include implicitamente il vincolo stechiometrico e consente di calcolare il numero di moli di tutte le specie presenti nella reazione bilanciata sulla base della conoscenza del numero di moli iniziali, del vettore stechiometrico e della sola variabile λ . In altri termini, per i sistemi semplici è sufficiente conoscere il valore di una variabile (λ , che coincide con la variazione del numero di moli di una specie con coefficiente stechiometrico uguale a +1) per calcolare la variazione del numero di moli di tutte le specie presenti.

È importante sottolineare che la reazione chimica utilizzata deve contenere tutte le specie presenti (a parte eventuali composti inerti), ma non rappresenta la reazione chimica che effettivamente avviene a livello molecolare, poiché, come già detto, dal punto di vista termodinamico una reazione chimica rappresenta semplicemente un'equazione stechiometrica che traduce il vincolo di conservazione della materia a livello di specie atomiche.

L'equazione necessaria per calcolare il valore del grado di avanzamento in condizioni di equilibrio viene ricavata dalla [7], che, ricordiamolo, è la relazione generale di equilibrio a temperatura e pressione costante:

$$[27] \quad dG_{T,P} = 0$$

Ricordando l'espressione differenziale dell'energia libera di Gibbs G si ottiene la seguente relazione:

$$[28] \quad dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \rightarrow dG_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0$$

con μ_i potenziale chimico della specie i -esima.

Inserendo la [24] in questa equazione si ottiene:

$$[29] \quad \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \mu_i v_i d\lambda = d\lambda \left(\sum_{i=1}^N \mu_i v_i \right) = 0$$

Poiché la variazione infinitesima del grado di avanzamento è arbitraria, la condizione di equilibrio si riduce alla relazione seguente, che rappresenta la condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs a temperatura e pressione costanti che soddisfa il vincolo stechiometrico:

$$[30] \quad \sum_{i=1}^N \mu_i v_i = 0$$

Il potenziale chimico μ_i è legato in forma differenziale alla fugacità f_i dalla definizione data da Gilbert Newton Lewis:

$$[31] \quad d\mu_i = RT d \ln f_i$$

Questa relazione può essere integrata tra lo stato del sistema e uno stato di riferimento arbitrario, che deve necessariamente essere alla stessa temperatura del sistema, mentre la sua composizione di solito, anche se non necessariamente, viene scelta come composto puro. Altre scelte comuni, in particolare per sistemi in fase liquida, sono il composto in una data miscela a diluizione infinita o a molalità unitaria. Lo stato di aggregazione e la pressione, anch'essi arbitrari, vengono invece scelti in modo da semplificare i calcoli. Il risultato dell'integrazione, in termini generali, è la relazione seguente:

$$[32] \quad \mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\circ(T, P^\circ, \mathbf{x}^\circ) = RT \ln \left[\frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\circ(T, P^\circ, \mathbf{x}^\circ)} \right] = RT \ln [a_i(T, P, P^\circ, \mathbf{x}, \mathbf{x}^\circ)]$$

dove è stata introdotta l'attività, a_i , definita come il rapporto tra la fugacità f_i di un composto nelle condizioni del sistema e la fugacità f_i° dello stesso composto nello stato di riferimento scelto. Con l'apice $^\circ$ si è indicato lo stato di riferimento scelto che, si noti, può essere diverso per ciascun composto considerato. Viceversa, per un dato composto, è ovviamente necessario utilizzare lo stesso stato di riferimento sia per il calcolo dell'attività, sia per il calcolo del potenziale chimico di riferimento.

Inserendo quest'ultima espressione del potenziale chimico nella relazione di equilibrio [30] e rimaneggiando algebricamente l'equazione risultante, si perviene alla relazione:

$$[33] \quad \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{v_i} = 0$$

Si sottolinea nuovamente che i due termini presenti nella [33] non sono indipendenti, in quanto ciascun termine della sommatoria e della produttoria ha in comune lo stato di riferimento, che deve essere lo stesso per i termini omologhi.

Il primo termine della [33] può essere calcolato ricordando che il potenziale chimico di un composto puro coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare. Solo per un composto puro il potenziale chimico coincide con l'energia libera di Gibbs molare. Di conseguenza la sommatoria dei potenziali chimici nello stato di riferimento viene solitamente indicata come la variazione dell'energia libera della reazione nello stato di riferimento, ΔG_R° .

Il significato fisico del ΔG_R° può essere evidenziato utilizzando la relazione che lega l'energia libera di Gibbs di un sistema ai valori dell'energia libera di Gibbs parziale molare \bar{G} e del numero di moli di ciascun composto:

$$[34] \quad G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i$$

Ricordando la convenzione di segno introdotta per i coefficienti stechiometrici e considerando due sistemi contenenti l'uno un numero di moli dei reagenti pari ai coefficienti stechiometrici (in valore assoluto) dei reagenti stessi, e l'altro un numero di moli dei prodotti pari ai coefficienti stechiometrici dei prodotti della reazione, l'espressione del ΔG_R° può essere scritta nella forma:

$$[35] \quad \Delta G_R^\circ = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^\circ = \sum_{i=1}^N v_i \bar{G}_i^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n_i \bar{G}_i^\circ - \sum_{\text{reagenti}} n_i \bar{G}_i^\circ = G_{\text{prodotti}}^\circ - G_{\text{reagenti}}^\circ$$

La [35] indica come il ΔG_R° può essere interpretato come la variazione di energia libera di Gibbs che si ha trasformando un sistema costituito dai reagenti, presenti con un numero di moli pari ai propri coefficienti stechiometrici e nello stato di riferimento scelto, in un sistema costituito dai prodotti, presenti anch'essi con un numero di moli pari ai propri coefficienti stechiometrici e nello stato di riferimento scelto. In altri termini, il ΔG_R° indica la variazione di energia libera di Gibbs che si ha trasformando, nello stato di riferimento scelto, i reagenti presenti in quantità stechiometrica nei prodotti. Per es., utilizzando come stato di riferimento i composti puri e ricordando che per i composti puri le grandezze parziali molari coincidono con le grandezze molari, il ΔG_R° della reazione $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ è pari a $\Delta G_R^\circ = -g_{\text{CO}}^\circ - 1/2 g_{\text{O}_2}^\circ + g_{\text{CO}_2}^\circ$, cioè alla variazione di energia libera di Gibbs che si ha quando una mole di CO e mezza mole di O₂ puri si trasformano in una mole di CO₂ puro.

Analogamente si definisce anche una variazione di entalpia di reazione H nello stato di riferimento:

$$[36] \quad \Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^N v_i \bar{H}_i^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n_i \bar{H}_i^\circ - \sum_{\text{reagenti}} n_i \bar{H}_i^\circ = H_{\text{prodotti}}^\circ - H_{\text{reagenti}}^\circ$$

che indica la variazione di entalpia che si ha trasformando, nello stato di riferimento scelto, i reagenti presenti in quantità stechiometrica nei prodotti. Ricordando che l'entalpia coincide col calore scambiato a pressione costante, tale variazione di entalpia coincide anche col calore messo in gioco in tale trasformazione.

Una reazione si dice esotermica se l'entalpia dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti (e quindi la trasformazione libera calore) ed endotermica se vale il contrario. Una reazione esotermica è quindi caratterizzata da un $\Delta H_R^\circ < 0$, mentre una reazione endotermica da un $\Delta H_R^\circ > 0$. Come verrà discusso nel seguito, l'entalpia di reazione è utile anche per calcolare il valore dell'energia libera di reazione a diverse temperature.

Considerando un gran numero di reazioni chimiche che coinvolgono un numero ancora maggiore di composti, è evidente che per ottenere un valore dell'entalpia (o dell'energia libera di Gibbs) di reazione consistente è necessario fissare un valore dell'entalpia (o dell'energia libera di Gibbs) di riferimento solo una volta per ciascun elemento. In altri termini, il

calcolo dell'energia libera di Gibbs parziale molare delle diverse specie, nello stato di riferimento scelto per la relazione di equilibrio, richiede la definizione di un altro stato di riferimento (quello in cui si pone che l'energia libera di Gibbs sia nulla) comune per tutte le specie chimiche, in quanto uno stesso atomo può far parte di diversi composti. La scelta di questo stato di riferimento è arbitraria, ma deve essere mantenuta per tutti i composti considerati. Ovviamente, questo stato di riferimento non ha nulla in comune con lo stato di riferimento utilizzato in precedenza nella relazione [32].

Il riferimento solitamente scelto per il calcolo dell'energia libera di Gibbs è quello degli elementi chimici puri nello stato di aggregazione più stabile alla temperatura del sistema e alla pressione di riferimento, così che il ΔG_R° della reazione di formazione di un composto dagli elementi puri, scritta assumendo che si formi una mole del composto, coincida con l'energia libera di Gibbs parziale molare del composto stesso. Considerando per es. la reazione [19] di formazione dell'acqua dagli elementi come composti puri nello stato di riferimento, il ΔG_R° della reazione viene calcolato, ricordando che l'energia libera di Gibbs degli elementi nello stato di riferimento è nulla, come:

$$[37] \quad \Delta G_R^\circ = \Delta g_{f,H_2O}^\circ = -g_{H_2}^\circ - 1/2 g_{O_2}^\circ + \bar{G}_{H_2O}^\circ = \bar{G}_{H_2O}^\circ = \mu_{H_2O}^\circ$$

dove con $\Delta g_{f,i}^\circ$ si è indicata l'energia libera di Gibbs di formazione del composto i nello stato di riferimento scelto. La relazione operativa per il calcolo del ΔG_R° diviene quindi la seguente:

$$[38] \quad \Delta G_R^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta g_{f,i}^\circ$$

Una relazione analoga risulta, seguendo un procedimento simile, per il calcolo dell'entalpia di reazione:

$$[39] \quad \Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta h_{f,i}^\circ$$

L'aspetto più importante della relazione precedente è che, una volta fissato lo stato di riferimento, il ΔG_R° è un numero che non dipende né dalla pressione né dalla composizione del sistema, ma solo dalla sua temperatura.

I valori dell'energia libera di Gibbs di formazione e dell'entalpia di formazione di molti composti sono tabulati (Perry e Green, 1998) in uno stato di riferimento standard a 298,15 K, 1 bar e a una composizione di riferimento (**tab. 1**); ciò consente di calcolare il ΔG_R° . Volendo calcolare quest'ultimo alla temperatura del sistema è utile conoscere il valore dei $\Delta g_{f,i}^\circ$ a diverse temperature.

Un problema legato all'utilizzazione dei valori dell'energia libera di Gibbs di formazione tabulati in funzione della temperatura è costituito dal fatto che tali valori variano molto rapidamente con la temperatura stessa, rendendo problematica una stima accurata del loro valore alla temperatura desiderata sulla base di pochi valori tabulati. Una possibile alternativa è costituita dall'utilizzazione di valori tabulati della cosiddetta funzione dell'energia libera, definita come $[g(T, 1 \text{ bar}) - h(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})]/T$. Questa funzione consente il calcolo dell'energia libera molare di Gibbs a una data temperatura che, assumendo come stato di riferimento il composto puro, coincide col potenziale chimico nello stato di riferimento:

$$[40] \quad \mu_i^\circ(T, 1 \text{ bar}) = g_i^\circ(T, 1 \text{ bar}) = \Delta h_{f,i}^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) + T \left[\frac{g(T, 1 \text{ bar}) - h(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})}{T} \right]_i$$

L'energia libera di Gibbs molare può anche essere calcolata dai valori assoluti dell'entropia basati sul terzo principio

tab. 1. Entalpie ed energie libere di Gibbs di formazione molare (riferite cioè a 1 mole di composto formato) standard in kJ mol^{-1} . Stato standard per i composti gassosi: gas perfetto puro a 298,15 K e 1 bar; per i composti liquidi e solidi: composto puro liquido o solido a 298,15 K e 1 bar; per i composti in soluzione: soluzione ideale acquosa a molalità unitaria

| COMPOSTO | STATO | Δh_f° | Δg_f° |
|-----------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| acqua | gas | -241,818 | -228,572 |
| acqua | liquido | -285,830 | -237,129 |
| ammoniaca | gas | -45,940 | -16,401 |
| biossido di carbonio | gas | -393,509 | -394,359 |
| triossido di zolfo | gas | -395,720 | -371,060 |
| biossido di zolfo | gas | -296,830 | -300,194 |
| carbonato di calcio | solido | -1.206,920 | -1.128,790 |
| cloruro di sodio | soluzione | -407,496(*) | -393,243 |
| cloruro di sodio | solido | -411,670 | -384,760 |
| etano | gas | -83,820 | -31,855 |
| metano | gas | -74,520 | -50,460 |
| monossido di carbonio | gas | -110,525 | -137,169 |
| ossido di calcio | solido | -635,090 | -604,030 |

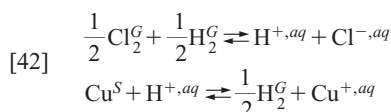
(*) per una soluzione con rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}=400/1$.

della termodinamica. Anche questi valori risultano tabulati per molti composti. In questo caso il potenziale chimico nello stato di riferimento viene calcolato come:

$$[41] \quad \mu_i^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = g_i^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = \Delta h_{f,i}^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) - T s_i^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$$

Un'ulteriore alternativa, che verrà discussa più avanti, consiste nel correggere il valore del $\Delta G_R^\circ(298,15 \text{ K}, 1 \text{ bar})$ utilizzando opportune relazioni termodinamiche.

Infine, è necessario puntualizzare, a completamento di quanto riportato circa gli stati di riferimento per il calcolo dell'energia libera di Gibbs, che per gli ioni in soluzione acquosa la reazione di formazione, dovendo essere elettricamente neutra, coinvolge anche una specie carica a cui deve essere assegnato per convenzione un valore nullo dell'energia libera di Gibbs. Nella pratica è stata scelta tale specie come lo ione H^+ in soluzione acquosa a molalità unitaria. Ne consegue che $\Delta g_{f,\text{H}^+}^{\circ, aq, m=1} = 0$ per ogni temperatura. Quindi, per es., i $\Delta g_{f,i}^\circ$ per gli ioni cloro e rame in soluzione acquosa a molalità unitaria si riferiscono alle seguenti reazioni di formazione:



Una volta calcolato il ΔG_R° è necessario porre l'attenzione sul secondo termine della relazione [33], che prende solitamente il nome di costante di equilibrio della reazione, K :

$$[43] \quad K = \prod_{i=1}^N a_i^{v_i}$$

Poiché l'attività è definita come rapporto di fugacità, la costante di equilibrio può essere calcolata utilizzando le usuali relazioni per il calcolo della fugacità dei composti puri e in miscela.

La costante di equilibrio, quindi, attraverso l'espressione della fugacità, dipende dalla composizione del sistema. Poiché la composizione del sistema può essere calcolata sulla base del numero di moli dei composti in esso presenti, la costante di equilibrio dipende dal grado di avanzamento della reazione λ attraverso le relazioni [25], come verrà discusso nel seguito.

Fissate la temperatura e la pressione del sistema e dello stato di riferimento per tutti i composti, la relazione

$$[44] \quad K = \prod_{i=1}^N a_i^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right)$$

rappresenta un'equazione nella sola incognita λ che può essere risolta. Si tratta spesso di un'equazione algebrica non lineare che non ammette soluzione analitica e che può presentare più di una radice. Il fatto che una radice dell'equazione abbia senso fisico o meno non può essere dedotto immediatamente (il grado di avanzamento può assumere *a priori* qualsiasi valore, positivo o negativo) ma discende dal vincolo di non negatività. Il valore accettabile del grado di avanzamento è quello che non prevede alcun numero di moli negativo. Noto il grado di avanzamento, attraverso le relazioni [25] è possibile calcolare il numero di moli di tutte le specie e quindi la composizione del sistema, per es. in termini di frazione molare.

Se, a una data temperatura, una reazione è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T) < 0$ (il che implica una $K(T) > 1$), si dice, per convenzione, che la reazione è termodinamicamente favorita. In pratica ciò significa che un sistema mantenuto alla temperatura

assegnata e contenente inizialmente tutte le specie coinvolte nella reazione con attività unitaria evolve spontaneamente verso i prodotti. In altri termini, alla temperatura assegnata i prodotti considerati sono più stabili dei reagenti considerati.

Analogamente, se un composto è caratterizzato a una certa temperatura da un $\Delta g_{f,i}^\circ(T) < 0$, si dice per convenzione che la formazione di questo composto dagli elementi alla temperatura assegnata è termodinamicamente favorita. In altri termini, il composto alla temperatura assegnata e nelle condizioni di riferimento è più stabile degli elementi da cui si forma, anch'essi nelle condizioni di riferimento.

A titolo di esempio, la stabilità degli idrocarburi è riportata in funzione della temperatura nella **fig. 1**, nella forma del cosiddetto diagramma di Francis, nel quale vengono riportati in funzione della temperatura i valori dell'energia libera di Gibbs di formazione degli idrocarburi divisi per il numero di atomi di carbonio contenuti nella molecola dell'idrocarburo, $n_{C,i}$. Dividere per il numero di atomi di carbonio consente un confronto immediato e diretto della stabilità degli idrocarburi l'uno rispetto all'altro. Considerando, infatti, una reazione che coinvolga due idrocarburi e gli elementi H e C, quale, per es., la conversione del metano in acetilene $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$, si dice che a una certa temperatura l'acetilene è termodinamicamente più stabile del metano se per la reazione considerata $\Delta G_R^\circ(T) < 0$. La variazione di energia libera della reazione considerata è pari a $\Delta G_R^\circ(T) = \Delta g_{f,\text{C}_2\text{H}_2}^\circ(T) - 2\Delta g_{f,\text{CH}_4}^\circ(T)$. Dividendo questa espressione per 2 si ottiene la relazione $\Delta G_R^\circ(T)/2 = \Delta g_{f,\text{C}_2\text{H}_2}^\circ(T)/2 - \Delta g_{f,\text{CH}_4}^\circ(T)$, che mostra come la differenza tra i valori dei $\Delta g_{f,i}^\circ(T)/n_{C,i}$ è proporzionale al $\Delta G_R^\circ(T)$. Poiché per

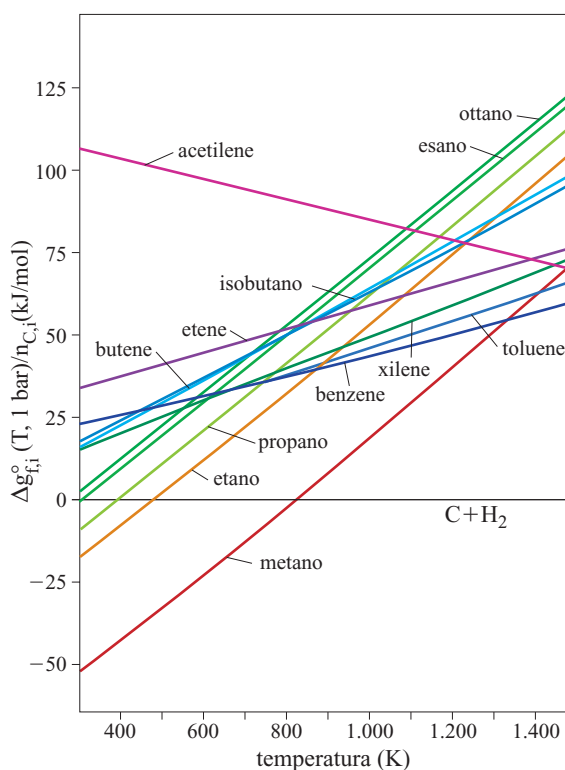


fig. 1. Diagramma di Francis per alcuni idrocarburi. In ordinata è riportata l'energia libera molare di Gibbs di formazione dei composti divisa per il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola.

valutare la stabilità relativa degli idrocarburi interessa solo il segno del $\Delta G_R^\circ(T)$ e non il suo valore assoluto, dal confronto dei valori letti sul diagramma di Francis per i due idrocarburi considerati si può immediatamente risalire al segno del $\Delta G_R^\circ(T)$ e quindi alla stabilità relativa dei due idrocarburi. Se, a una data temperatura (per es., 1.000 K), la curva relativa al metano si trova al di sotto di quella relativa all'acetilene, è immediato dedurre che $\Delta G_R^\circ(T) > 0$ e quindi che la reazione è termodinamicamente sfavorita e il metano è più stabile dell'acetilene. Se, invece, per es. a 1.500 K, la curva relativa al metano si trova al di sopra di quella relativa all'acetilene, è immediato dedurre che $\Delta G_R^\circ(T) < 0$ e quindi che la reazione è termodinamicamente favorita e l'acetilene è più stabile del metano. L'inversione della stabilità relativa di due idrocarburi si ha quindi all'incrocio delle relative curve sul diagramma di Francis; la temperatura a cui avviene tale incrocio viene detta temperatura di inversione. A questa temperatura per la reazione considerata $\Delta G_R^\circ(T) = 0$. Inoltre, è anche immediato verificare se un idrocarburo è più stabile o meno degli elementi da cui si forma. Si osserva, per es., che solo le paraffine, e solo al di sotto di una certa temperatura, sono più stabili degli elementi che le costituiscono. È questa la ragione per cui in natura non si trovano idrocarburi olefinici. A temperature elevate gli idrocarburi insaturi divengono più stabili dei relativi idrocarburi saturi; grazie a ciò è possibile deidrogenare le paraffine ad alta temperatura. A basse temperature l'acetilene è molto instabile, infatti è ben nota la sua tendenza a decomporsi in modo esplosivo. Tra le paraffine, la più stabile termodinamicamente è il metano; le curve relative alle altre paraffine traslano verso l'alto in modo praticamente parallelo, tendendo a una curva limite all'aumentare del numero di atomi di carbonio.

Se, sempre a una data temperatura, una reazione è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T) < 0$ (il che implica una $K(T) > 1$), si dice che la reazione è completamente spostata verso i prodotti. In pratica questo significa che, all'equilibrio, in un sistema mantenuto alla temperatura assegnata i reagenti sono presenti in quantità trascurabili. Analogamente se una reazione, a una data temperatura, è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T) > 0$ (il che implica una $K(T) < 1$), si dice che la reazione è completamente spostata verso i reagenti. In pratica ciò significa che, in un sistema all'equilibrio mantenuto alla temperatura assegnata, i prodotti sono presenti in quantità trascurabili.

Si noti che le costanti di equilibrio sono adimensionali, poiché le attività, definite come rapporto di fugacità, sono anch'esse adimensionali. D'altro canto, in particolare per le reazioni che avvengono in fase liquida dove la previsione dei coefficienti di attività in sistemi complessi può non essere agevole, sono frequentemente utilizzati i rapporti di equilibrio, il valore dei quali viene misurato sperimentalmente; essi sono definiti in modo analogo alla costante di equilibrio, sostituendo alle attività espressioni della concentrazione, quali la frazione molare y , la concentrazione molare C , la pressione parziale P :

$$K_C = \prod_{i=1}^N C_i^{\nu_i}$$

$$K_y = \prod_{i=1}^N y_i^{\nu_i}$$

$$K_P = \prod_{i=1}^N P_i^{\nu_i}$$

I rapporti di equilibrio non sono necessariamente adimensionali, in quanto rappresentano semplicemente una sintesi dei

valori della concentrazione misurati sperimentalmente in condizioni di equilibrio per un dato sistema. La loro affidabilità è limitata all'intervallo di condizioni (quali temperatura, pressione, composizione, ecc.) indagato sperimentalmente. La loro mancanza di generalità, e quindi l'impossibilità di estrapolarne le previsioni fuori dall'intervallo indagato sperimentalmente, deriva dal fatto che tali rapporti non sono correlati al ΔG_R° e quindi non rappresentano la relazione termodinamica generale di equilibrio di un sistema.

Come accennato in precedenza, la scelta di un opportuno stato di riferimento per i reagenti e i prodotti rende più agevoli i calcoli di equilibrio e il reperimento delle informazioni termodinamiche necessarie. Di seguito sono riassunti alcuni degli stati di riferimento standard più utilizzati. Per ciascun caso si riportano anche le relative espressioni dell'attività e quella della costante di equilibrio nell'ipotesi che tutti i composti siano nella stessa fase; nel caso in cui alcuni composti siano presenti in fasi diverse si utilizzeranno per ciascuno di essi le relative espressioni dell'attività.

Stato di riferimento standard per composti in fase gassosa

Lo stato di riferimento più utilizzato è quello di gas perfetto puro a $P^\circ = 1$ bar. La fugacità nello stato di riferimento è quindi uguale a 1 bar e l'attività si calcola come:

$$[46] \quad a_i = \frac{\hat{f}_i^G(T, P, \mathbf{x})}{1 \text{ bar}} = \frac{\hat{\phi}_i^G(T, P, \mathbf{x}) P x_i}{1 \text{ bar}}$$

dove con $\hat{\phi}_i^G = \hat{f}_i^G / P x_i$ si è indicato il coefficiente di fugacità del composto i -esimo in miscela. Il termine unitario al denominatore viene solitamente omissso nella relazione precedente, anche se è importante ricordare che, essendo l'attività una grandezza adimensionale, la pressione presente al numeratore deve essere espressa in bar.

La costante di equilibrio, quindi, assume la forma:

$$[47] \quad K = \prod_{i=1}^N (P x_i)^{\nu_i} \prod_{i=1}^N (\hat{\phi}_i^G)^{\nu_i} = K_p K_\phi$$

Se il gas, nelle condizioni del sistema, è assimilabile a un gas perfetto (come solitamente avviene a pressioni medio-basse e temperature medio-alte) $K_\phi = 1$ e la relazione precedente assume la nota forma di produttoria delle pressioni parziali:

$$[48] \quad K = \prod_{i=1}^N (P x_i)^{\nu_i}$$

Le frazioni molari vengono espresse in funzione del grado di avanzamento tramite la relazione [25]:

$$[49] \quad x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{n_i^\circ + \nu_i \lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j \lambda)}$$

e quindi la relazione di equilibrio diventa:

$$[50] \quad \prod_{i=1}^N \left[P \frac{n_i^\circ + \nu_i \lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j \lambda)} \right]^{\nu_i} = P^\nu \prod_{i=1}^N \left[\frac{n_i^\circ + \nu_i \lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j \lambda)} \right]^{\nu_i} = \exp \left[- \frac{\Delta G_R^\circ(T, 1 \text{ bar})}{RT} \right]$$

dove si è indicato con $\nu = \sum_{i=1}^N \nu_i$ la somma algebrica dei coefficienti stechiometrici, ciascuno col proprio segno. Si nota che la pressione del sistema influenza le condizioni di equilibrio solo nel caso in cui $\nu = \sum_{i=1}^N \nu_i \neq 0$. Se $\nu > 0$ (cioè se la reazione

avviene con aumento del numero di moli), a un aumento della pressione deve corrispondere una diminuzione del valore della produttoria, cioè una diminuzione delle frazioni molari dei prodotti e un aumento delle frazioni molari dei reagenti: si dice che la reazione si sposta verso i reagenti ed è quindi sfavorita da un aumento di pressione. Questo comportamento è noto come il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier. Viceversa, il comportamento di un sistema caratterizzato da $\nu < 0$ risulta essere opposto.

Noto il ΔG_R° (oltre ovviamente alla temperatura e alla pressione del sistema e ai vettori del numero di moli iniziali e stechiometrico) l'equazione [50] può essere risolta nell'unica incognita λ .

Se il comportamento del gas non è assimilabile a quello di un gas perfetto, i valori dei coefficienti di fugacità presenti nella costante di equilibrio non sono più unitari. In questo caso solitamente $K_\phi \neq 1$ e la composizione del sistema all'equilibrio può essere sensibilmente diversa da quella calcolata con la relazione precedente. In generale, i coefficienti di fugacità, e quindi K_ϕ , dipendono anche dalla composizione del sistema e possono essere calcolati utilizzando opportune equazioni di stato per miscele. Se le miscele gassose possono essere assimilate a miscele ideali, risulta valida la legge di Lewis-Randall e il coefficiente di fugacità non dipende più dalla composizione:

$$[51] \quad \hat{f}_i^G(T, P, \mathbf{x}) = f_i^G(T, P) x_i \rightarrow \hat{\phi}_i^G(T, P, \mathbf{x}) = \phi_i^G(T, P)$$

In altri termini, il coefficiente di fugacità di un composto in miscela risulta uguale a quello dello stesso composto puro alla temperatura e alla pressione della miscela e può essere calcolato con equazioni di stato per composti puri. In questo caso anche $K_\phi = \prod_{i=1}^N (\phi_i^G)^{\nu_i}$ non dipende più dalla composizione (e quindi non dipende nemmeno dal grado di avanzamento). Questo semplifica di molto la risoluzione della relazione di equilibrio che assume la forma:

$$[52] \quad \prod_{i=1}^N \left[\frac{n_i^\circ + \nu_i \lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j \lambda)} \right]^{\nu_i} = \frac{\exp \left[-\frac{\Delta G_R^\circ(T, 1)}{RT} \right]}{P^\nu K_\phi(T, P)}$$

In generale il valore di K_ϕ può essere significativamente differente da 1, come mostrato a titolo di esempio nella **fig. 2** per la reazione di sintesi dell'ammoniaca. D'altro canto, però, anche per sistemi non assimilabili a gas perfetti – e quindi con composti caratterizzati da valori di $\phi_i^G \neq 1$ – si possono avere situazioni in cui $K_\phi \approx 1$, come, per es., nel caso della reazione $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ che a 70 bar e 573 K presenta dei valori dei coefficienti di fugacità di circa 0,98, 0,80 e 0,75 per C_2H_4 , H_2O e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rispettivamente. Questi valori mostrano un comportamento non ideale di alcuni composti, ma forniscono un valore di $K_\phi \approx 1$.

Stato di riferimento standard per composti in fase liquida

In questo caso lo stato di riferimento più utilizzato è un composto liquido puro a $P^\circ = 1$ bar. L'attività si calcola quindi come:

$$[53] \quad a_i = \frac{\hat{f}_i^L(T, P, \mathbf{x})}{f_i^L(T, 1 \text{ bar})} = \frac{f_i^L(T, P) x_i \gamma_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^L(T, 1 \text{ bar})} = \exp \left(\int_1^P \frac{\nu_i^L}{RT} dP \right) x_i \gamma_i(T, P, \mathbf{x})$$

dove con $\gamma_i = \hat{f}_i^L / f_i^L x_i$ si è indicato il coefficiente di attività del composto i -esimo in miscela.

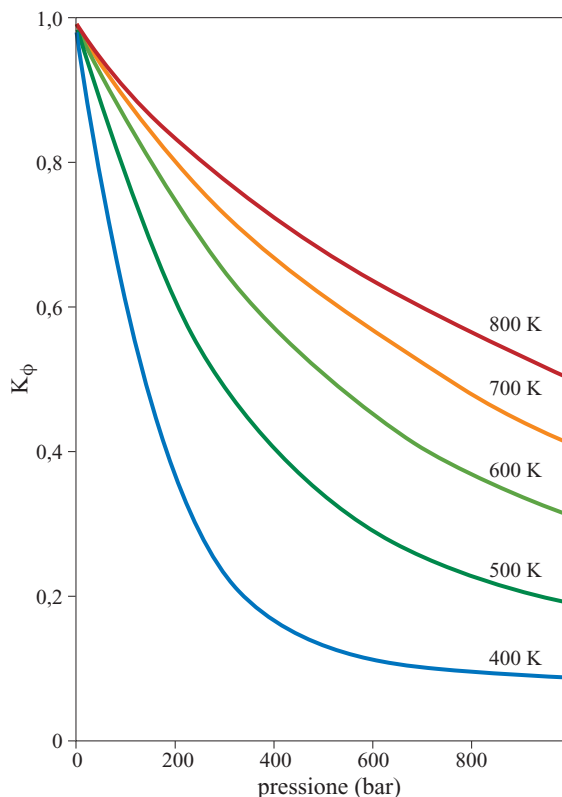


fig. 2. Influenza della non idealità dei gas sulla costante di equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca. In ordinata è riportata la produttoria dei coefficienti di attività, K_ϕ , per la reazione $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$.

Nel caso in cui la correzione di Poynting sia trascurabile (come solitamente avviene a pressioni medio-basse), $f_i^L(T, P) \approx f_i^L(T, 1 \text{ bar})$ e la relazione si semplifica nella seguente:

$$[54] \quad a_i = x_i \gamma_i(T, P, \mathbf{x})$$

La costante di equilibrio, quindi, assume la forma:

$$[55] \quad K = \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i} \prod_{i=1}^N (\gamma_i)^{\nu_i} = K_x K_\gamma$$

Se la miscela liquida è ideale $K_\gamma = 1$ e la relazione precedente assume la nota forma di produttoria delle frazioni molari:

$$[56] \quad K = \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i}$$

Le frazioni molari possono essere espresse in funzione del grado di avanzamento tramite le relazioni [25] e la relazione di equilibrio diventa:

$$[57] \quad \prod_{i=1}^N \left[\frac{n_i^\circ + \nu_i \lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j \lambda)} \right]^{\nu_i} = \exp \left[-\frac{\Delta G_R^\circ(T, 1 \text{ bar})}{RT} \right]$$

da cui si nota, coerentemente con l'ipotesi di trascurare la correzione di Poynting, che la pressione del sistema non influenza le condizioni di equilibrio. Anche in questo caso, noto il ΔG_R° (oltre ovviamente alla temperatura del sistema e ai vettori del numero di moli iniziali e stechiometrico), questa equazione può essere risolta nell'unica incognita λ .

Se il comportamento della miscela non è ideale, i valori dei coefficienti di attività presenti nella costante di equilibrio non sono più unitari. In questo caso solitamente $K_\gamma \neq 1$ e la composizione del sistema all'equilibrio può essere sensibilmente diversa da quella calcolata con la relazione precedente. Contrariamente al caso dei composti in fase gassosa, i coefficienti di attività, e quindi K_γ , dipendono sempre, sensibilmente, dalla composizione del sistema e possono essere calcolati utilizzando opportuni modelli dell'energia libera di Gibbs di eccesso.

Stato di riferimento standard per composti in fase solida

Nei settori di interesse della chimica si incontrano spesso solidi puri (e non miscele di solidi) che reagiscono con altri composti in fase liquida o gassosa. In questo caso lo stato di riferimento più utilizzato è un composto solido puro a $P^\circ=1$ bar. L'attività, quindi, si calcola come

$$[58] \quad a_i = \frac{f_i^S(T, P)}{f_i^S(T, 1 \text{ bar})} = \exp \left(\int_1^P \frac{v_i^S}{RT} dP \right)$$

Nel caso in cui la correzione di Poynting sia trascurabile (come solitamente avviene per pressioni medio-basse) la relazione si semplifica nella

$$[59] \quad a_i = 1$$

che traduce la nota affermazione secondo cui l'attività dei solidi puri è unitaria.

Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio

Come detto in precedenza, i valori dell'energia libera di Gibbs di formazione di molti composti sono tabulati in uno stato di riferimento standard a 298,15 K e 1 bar. Ne consegue che è immediato il calcolo del ΔG_R° e quindi della costante di equilibrio allo stato standard. Se si utilizzano gli stati di riferimento standard discussi in precedenza, non serve conoscere l'influenza della pressione sul ΔG_R° , in quanto la pressione di riferimento è sempre pari a 1 bar. Viceversa, la temperatura è quella del sistema e quindi è utile poter calcolare la costante di equilibrio a una temperatura qualsiasi partendo dal valore 298,15 K.

La dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare dalla temperatura è data dalla relazione:

$$[60] \quad \left[\frac{\partial(g_i/RT)}{\partial T} \right]_P = - \frac{h_i}{RT^2}$$

che, con alcuni semplici passaggi algebrici, fornisce la dipendenza del ΔG_R° dalla temperatura:

$$[61] \quad \left[\frac{d(\Delta G_R^\circ/RT)}{dT} \right]_P = - \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

Utilizzando per il calcolo dell'entalpia lo stesso stato di riferimento che è stato utilizzato per G , l'entalpia nello stato di riferimento può essere calcolata analogamente a G nel seguente modo:

$$[62] \quad h_i^\circ(T, P^\circ) = \Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_{P,i} dT$$

Questa relazione utilizza come stato di riferimento gli elementi chimici nel loro stato di aggregazione più stabile (valore dell'entalpia=0 per definizione). Quindi il primo termine, $\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ, P^\circ)$, rappresenta la differenza di entalpia tra il composto a (T°, P°) e gli elementi. L'integrale, invece, rappresenta la variazione di entalpia da T° a T . Nella relazione

precedente si è assunto implicitamente che sia $\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ, P^\circ)$ sia $h_i^\circ(T^\circ, P^\circ)$ siano riferiti alla stessa fase. In caso contrario è necessario tenere in conto anche l'entalpia legata alla transizione di fase. Come per l'energia libera molare di Gibbs di formazione, anche i valori dell'entalpia molare di formazione di molti composti sono tabulati nello stato di riferimento standard.

La relazione [61] fornisce l'influenza della temperatura sulla costante di equilibrio:

$$[63] \quad \frac{d(\Delta G_R^\circ/RT)}{dT} = \frac{d(-\ln K)}{dT} = - \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \rightarrow \rightarrow \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

nota come equazione di van't Hoff. Da questa relazione si vede che se una reazione è esotermica ($\Delta H_R^\circ < 0$) un aumento della temperatura provoca una diminuzione della K (la reazione si sposta verso i reagenti e quindi è sfavorita da un aumento di temperatura), mentre se è endotermica ($\Delta H_R^\circ > 0$) un aumento della temperatura provoca un aumento della K (la reazione si sposta verso i prodotti e quindi è favorita da un aumento di temperatura). Questo comportamento qualitativo è noto come principio dell'equilibrio mobile di van't Hoff.

La relazione precedente può essere integrata per fornire il valore della costante di equilibrio alla temperatura del sistema:

$$[64] \quad \int_{T^\circ}^T d \ln K = \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} dT$$

Se è possibile considerare costante il ΔH_R° (cosa ragionevole per piccole variazioni di temperatura) l'integrazione dell'equazione precedente è banale e fornisce la seguente relazione:

$$[65] \quad \ln \left[\frac{K(T)}{K(T^\circ)} \right] \approx - \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

Se invece non è possibile trascurare la dipendenza del ΔH_R° dalla temperatura bisogna esplicitare tale dipendenza e l'integrazione diviene un poco più complessa, pur rimanendo sempre analitica grazie al fatto che i calori specifici in funzione della temperatura sono disponibili solitamente in forma polinomiale:

$$[66] \quad \ln \left[\frac{K(T)}{K(T^\circ)} \right] = \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{RT^2} dT = \int_{T^\circ}^T \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^N \nu_i h_i(T) dT = \int_{T^\circ}^T \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^N \nu_i \left[\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_{P,i} dT \right] dT$$

Solitamente, anche nel caso in cui il ΔH_R° non è costante con la temperatura, il logaritmo della costante di equilibrio varia all'incirca linearmente con l'inverso della temperatura.

Come discusso in precedenza, è possibile calcolare il ΔG_R° , e quindi la costante di equilibrio, utilizzando diverse fonti di dati termodinamici che forniscono diversi valori dei potenziali chimici nello stato di riferimento, in quanto coinvolgono differenti scelte della scala termodinamica. D'altro canto, i diversi dati devono ovviamente condurre alla stessa soluzione del problema della caratterizzazione dello stato di equilibrio di un sistema, cioè devono fornire lo stesso valore del ΔG_R° e quindi della costante di equilibrio (**tab. 2**).

tab. 2. Potenziali chimici, variazione di energia libera di Gibbs di reazione e costante di equilibrio calcolati con diverse fonti di dati: A) energie libere di Gibbs di formazione; B) funzione dell'energia libera (ultime tre colonne); C) valore assoluto dell'entropia. Il sistema contiene CH₄, N₂, HCN e H₂ in fase gassosa a 1.500 K e 1 bar. Per questo sistema $NR=1$ e l'equazione stechiometrica considerata è $2\text{CH}_4 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCN} + 3\text{H}_2$. Valori espressi in unità SI

| SPECIE | $\Delta h_f^\circ(298, 1)$ | $\Delta h_f^\circ(T, 1)$ | $\Delta g_f^\circ(T, 1)$ | $s(T, 1)$ | $\frac{g(T, 1) - h(298, 1)}{T}$ | A | B | C |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------|---------|---------|
| | | | | | | $\mu^\circ(T, 1)$ | | |
| CH ₄ | -74,87 | -92,48 | 74,72 | 0,2797 | -0,2276 | 74,72 | -416,27 | -512,03 |
| N ₂ | 0 | 0 | 0 | 0,2417 | -0,2162 | 0 | -324,30 | -362,55 |
| HCN | 135,14 | 132,13 | 85,55 | 0,2750 | -0,2366 | 85,55 | -219,76 | -280,37 |
| H ₂ | 0 | 0 | 0 | 0,1787 | -0,1545 | 0 | -231,75 | -268,05 |
| $\Delta G_R^\circ(T, 1) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ(T, 1)$ | | | | | | 21,66 | 22,07 | 21,72 |
| $K = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right)$ | | | | | | 0,1761 | 0,1704 | 0,1752 |

Metodo del grado di avanzamento per sistemi complessi

Quanto discusso in precedenza per il caso di sistemi semplici viene facilmente generalizzato al caso dei cosiddetti sistemi complessi, cioè dei sistemi caratterizzati da $NR > 1$. In questo caso per risolvere il problema non è più sufficiente un'equazione di equilibrio, ma è necessario disporre di un numero di equazioni di equilibrio pari a NR . Queste equazioni nascono sempre dalla condizione generale di equilibrio dettata dal minimo vincolato della energia libera di Gibbs.

Operativamente è necessario considerare non più un'unica equazione stechiometrica, ma un numero di equazioni stechiometriche (cioè di reazioni chimiche) pari a NR , ciascuna caratterizzata dal suo grado di avanzamento. Il grado di avanzamento di ciascuna reazione lega la variazione del numero di moli di un composto riconducibile a quella trasformazione chimica e quindi al coefficiente stechiometrico di quella specie in quella reazione.

I valori del grado di avanzamento delle NR reazioni considerate rappresentano le NR incognite del problema attraverso le quali è possibile risalire al numero di moli di tutti i composti. Perché ciò sia possibile le NR equazioni stechiometriche considerate devono rispondere a due requisiti: contenere tutte le specie presenti nel sistema (tranne ovviamente quelle inerti) ed essere linearmente indipendenti.

Le NR equazioni stechiometriche che vengono utilizzate hanno la forma generale:

$$[67] \quad 0 = \sum_{j=1}^N \nu_{jk} S_j \quad k=1, \dots, NR$$

dove ν_{jk} è il coefficiente stechiometrico della specie j nella reazione k . Si genera quindi una matrice stechiometrica i cui elementi sono i ν_{jk} e che degenera ovviamente nel vettore stechiometrico nel caso di $NR=1$. Per ciascuna equazione stechiometrica vale quanto discusso per il caso di sistemi semplici. In particolare è possibile definire un grado di avanzamento λ_k per ciascuna reazione come

$$[68] \quad \frac{dn_{jk}}{\nu_{jk}} = d\lambda_k$$

che lega la variazione infinitesima di moli della specie j dovuta alla reazione k col coefficiente stechiometrico di quella

specie in quella reazione. La variazione infinitesima totale del numero di moli della specie j sarà quindi:

$$[69] \quad dn_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} d\lambda_k$$

e la variazione complessiva del numero di moli di un composto risulta quindi pari a

$$[70] \quad n_j - n_j^\circ = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \lambda_k$$

che può sempre essere espressa nella forma vettoriale compatta:

$$[71] \quad \mathbf{n} = \mathbf{n}^\circ + \mathbf{v}\lambda$$

Questa relazione può essere dedotta in un modo meno intuitivo, ma matematicamente esatto, ricordando che il vincolo stechiometrico $A\mathbf{n} = A\mathbf{n}^\circ$ rappresenta un sistema di equazioni algebriche lineari che ammette la soluzione generale $\mathbf{n} = \mathbf{n}^\circ + \mathbf{v}\lambda$. I parametri contenuti nel vettore \mathbf{v} , al momento privi di ogni significato fisico, devono però soddisfare l'equazione $0 = A\mathbf{v}$ così che le equazioni di partenza possano essere dedotte dalla soluzione generale. Se i parametri \mathbf{v} soddisfano l'equazione $0 = A\mathbf{v}$ questo è facilmente dimostrato moltiplicando la soluzione generale $\mathbf{n} = \mathbf{n}^\circ + \mathbf{v}\lambda$ per la matrice A : $A\mathbf{n} = A\mathbf{n}^\circ + A\mathbf{v}\lambda = A\mathbf{n}^\circ$. Il fatto che i parametri contenuti nel vettore \mathbf{v} soddisfino l'equazione $0 = A\mathbf{v}$ (che posta in forma scalare diventa $0 = \sum_{i=1}^N a_{ik} \nu_{ij}$, $k=1, \dots, NR$, $j=1, \dots, N$) significa che essi coincidono con i coefficienti stechiometrici delle reazioni considerate, assunti col segno definito dalla convenzione discussa precedentemente.

Confrontando l'equazione [71] con l'espressione del bilancio materiale [4] appare evidente che le due equazioni coincidono, pur di definire il termine di generazione per sistemi complessi come:

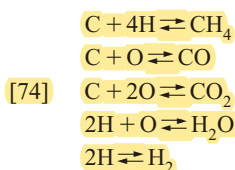
$$[72] \quad R_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \lambda_k$$

La [72] consente di calcolare il numero di moli di tutte le specie sulla base della conoscenza del numero di moli iniziali, della matrice stechiometrica e delle NR variabili λ . Tali variabili possono essere calcolate da NR relazioni dedotte dall'imporre che il sistema raggiunga le condizioni di equilibrio.

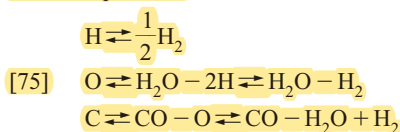
Prima di discutere le relazioni di equilibrio, è interessante notare che esiste un metodo, detto metodo di Denbigh (Denbigh, 1966) che consente la scrittura automatica di NR equazioni stechiometriche linearmente indipendenti e coinvolgenti tutte le specie presenti. Esso prevede di scrivere per tutte le N specie chimiche considerate le reazioni di formazione a partire dagli elementi. Da queste N equazioni stechiometriche si ricavano NA relazioni che esprimono NA specie atomiche in funzione delle rimanenti specie; tali relazioni vengono poi sostituite nelle rimanenti NR equazioni per dare le reazioni cercate. Per es., considerando un sistema contenente CH_4 , H_2O , CO , CO_2 e H_2 il numero di specie è pari a 5, mentre la matrice atomi-composti è:

$$[73] \quad A = \begin{array}{ccccc|c} \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 & \\ \hline & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & \text{C} \\ & 4 & 2 & 0 & 0 & 2 & \text{H} \\ & 0 & 1 & 1 & 2 & 0 & \text{O} \end{array}$$

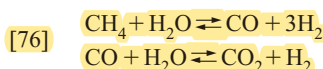
il cui rango è $NA=3$. Quindi in questo caso $NR=N-NA=2$. Per determinare due equazioni stechiometriche che soddisfino ai requisiti richiesti utilizzando il metodo di Denbigh si scrivono per prima cosa le 5 reazioni di formazione delle specie chimiche presenti:



Da queste N equazioni si ricavano quindi NA relazioni che esprimono NA specie atomiche in funzione delle altre specie chimiche presenti:



e si sostituiscono queste NA relazioni nelle rimanenti NR sin qui non utilizzate. Si ottengono in questo modo NR equazioni stechiometriche indipendenti che contengono tutti i composti presenti:



Per verificare che le due equazioni stechiometriche così ottenute siano realmente indipendenti basta calcolare il rango della matrice stechiometrica associata a queste due reazioni e controllare che sia uguale al numero di equazioni:

$$[77] \quad \text{rango}(\nu) = \text{rango} \left(\begin{bmatrix} -1 & -1 & +1 & 0 & +3 \\ 0 & -1 & -1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \right) = 2$$

È evidente che l'insieme delle reazioni indipendenti può non essere univoco. Infatti, nella costruzione di Denbigh esiste un elemento di arbitrarietà: la scelta di quali equazioni usare per ricavare le espressioni per le NA specie atomiche. Questo non è un problema, in quanto lo stato di equilibrio dipende unicamente dalle specie chimiche presenti e non dalle equazioni stechiometriche che si considerano, che rappresentano semplicemente relazioni stechiometriche tra la variazione del numero di moli dei composti presenti nel sistema.

L'utilità del metodo di Denbigh è evidente quando il numero di reazioni da scrivere è elevato. Infatti, quando NR non è

troppo elevato è semplice scrivere tali equazioni anche senza l'ausilio di metodi automatici. Bisogna però anche sottolineare che quando NR diventa elevato spesso il metodo del grado di avanzamento presenta alcuni problemi nella risoluzione numerica del sistema di equazioni algebriche non lineari risultante e si preferisce quindi utilizzare altri approcci, quali quelli basati sulla minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs del sistema, discussi nel seguito.

Procedendo in maniera analoga a quanto fatto per i sistemi semplici, la condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs conduce alla relazione:

$$[78] \quad dG_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \mu_i \sum_{k=1}^{NR} \nu_{ik} d\lambda_k = \sum_{k=1}^{NR} d\lambda_k \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_{ik} \right) = 0$$

Poiché la variazione infinitesima di tutti i gradi di avanzamento è arbitraria e indipendente, tutti i termini tra parentesi della sommatoria devono annullarsi e quindi la condizione di equilibrio si riduce alle NR relazioni:

$$[79] \quad \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_{ik} = 0 \quad k=1, \dots, NR$$

Si sono quindi ritrovate NR equazioni identiche a quella dedotta per il caso dei sistemi semplici. Procedendo in modo analogo, si ottengono le NR equazioni di equilibrio:

$$[80] \quad K_k = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_{ik}} = \exp \left(- \frac{\Delta G_{R,k}^\circ}{RT} \right) \quad k=1, \dots, NR$$

che rappresentano un sistema di NR equazioni algebriche non lineari nelle NR incognite λ . Noti i valori di λ , attraverso la relazione [71] è possibile calcolare il numero di moli di tutti i composti presenti nel sistema e quindi la sua composizione.

Metodo della ricerca diretta del minimo vincolato dell'energia libera di Gibbs

Le condizioni di equilibrio di un sistema termodinamico possono essere identificate anche ricercando direttamente il valore del numero di moli dei diversi composti presenti, che rende minimo il valore dell'energia libera di Gibbs del sistema compatibilmente col vincolo stechiometrico e di non negatività.

Il problema della ricerca del minimo vincolato di una funzione si può risolvere ricorrendo al metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange, che ricerca il punto di minimo di una funzione $f(\mathbf{x})$ compatibile con i vincoli $g_j(\mathbf{x})=0$ ($j=1, \dots, M$), sulla base delle ipotesi che sia f sia g_j siano differenziabili e presentino un punto di estremo che soddisfa tutti i vincoli. Se allora $f(\mathbf{x})$ ha un estremo relativo, esistono M scalari λ_j tali che, in ciascun punto di estremo:

$$[81] \quad \nabla f = \sum_j \lambda_j \nabla g_j$$

Si noti che si tratta di una equazione vettoriale, cioè:

$$[82] \quad \begin{aligned} \nabla f &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_N} \right) \\ \nabla g_j &= \left(\frac{\partial g_j}{\partial x_1}, \frac{\partial g_j}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial g_j}{\partial x_N} \right) \end{aligned}$$

Nel caso in esame, la funzione di cui si ricerca il minimo è l'energia libera di Gibbs del sistema:

$$[83] \quad G(\mathbf{n})|_{T,P} = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Il metodo dei moltiplicatori indefiniti di Lagrange, in pratica, richiede l'introduzione di vincoli all'interno della

funzione di cui si ricerca il minimo, costruendo così una nuova funzione che coincide con quella di partenza solo se i vincoli sono soddisfatti:

$$[84] \quad L(\mathbf{n}, \mathbf{l}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i + \sum_{k=1}^{NA} l_k \left(b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i \right)$$

Il termine tra parentesi è uguale a 0 se il vincolo stechiometrico è soddisfatto. In questo caso, quindi, la nuova funzione L coincide con la funzione da minimizzare G . Nella definizione della nuova funzione sono state introdotte NA nuove incognite, \mathbf{l} , chiamate moltiplicatori indefiniti di Lagrange.

Dalla condizione necessaria perché la nuova funzione L presenti un estremo:

$$[85] \quad dL = \sum_{i=1}^N \frac{\partial L}{\partial n_i} \Big|_{\mathbf{l}, n_{j \neq i}} dn_i + \sum_{k=1}^{NA} \frac{\partial L}{\partial l_k} \Big|_{\mathbf{n}, l_{j \neq k}} dl_k = 0$$

Essendo le variazioni infinitesime del numero di moli e dei moltiplicatori indefiniti di Lagrange arbitrarie e indipendenti, nascono $N+NA$ equazioni algebriche lineari nelle $N+NA$ incognite \mathbf{n} e \mathbf{l} :

$$[86] \quad \begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial n_i} \Big|_{\mathbf{l}, n_{j \neq i}} &= \mu_i - \sum_{k=1}^{NA} a_{ki} l_k = 0 \quad i=1, \dots, N \\ \frac{\partial L}{\partial l_k} \Big|_{\mathbf{n}, l_{j \neq k}} &= b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0 \quad k=1, \dots, NA \end{aligned}$$

Il secondo gruppo di equazioni algebriche da risolvere non è altro che il vincolo stechiometrico; quindi, la soluzione di questo sistema algebrico (che corrisponde a un minimo della funzione L) implica che il vincolo stechiometrico sia soddisfatto e che le funzioni L e G coincidano.

Ovviamente questo approccio è equivalente al metodo del grado di avanzamento, poiché la relazione precedente impone che, in condizioni di equilibrio,

$$[87] \quad \mu_i = \sum_{k=1}^{NA} a_{ki} l_k$$

Sommando entrambi i membri di questa relazione su tutti i composti presenti dopo aver moltiplicato per i coefficienti stechiometrici di ciascun composto in ciascuna reazione si ottiene la relazione

$$[88] \quad \sum_{i=1}^N v_{ij} \mu_i = \sum_{i=1}^N v_{ij} \sum_{k=1}^{NA} a_{ki} l_k = \sum_{k=1}^{NA} l_k \sum_{i=1}^N a_{ki} v_{ij} = 0 \quad j=1, \dots, NR$$

che è equivalente alla [79] trovata in precedenza con il metodo del grado di avanzamento. Il fatto che la [79] sia uguale a 0 nasce dalla definizione dei coefficienti stechiometrici, $0 = \Delta v$, che in forma scalare diventa appunto $\sum_{i=1}^N a_{ki} v_{ij} = 0$.

Il valore dei potenziali chimici presenti nelle relazioni di equilibrio viene calcolato facilmente integrando la definizione di fugacità data da Lewis tra uno stato di riferimento (preso come composto puro alla temperatura del sistema e alla pressione di riferimento) e lo stato del sistema:

$$[89] \quad \mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\circ(T, P^\circ) = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\circ(T, P^\circ)} \right] = RT \ln a_i$$

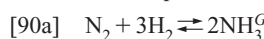
Il potenziale chimico nello stato di riferimento e l'attività possono essere calcolati come il ΔG_R° .

Trasformazioni chimiche in presenza di più fasi in equilibrio

Nel caso in cui i composti presenti nel sistema si ripartiscano tra più fasi in equilibrio tra di loro, i metodi precedenti

del grado di avanzamento $d\lambda$ e della minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs G si applicano esattamente nello stesso modo, pur di considerare lo stesso composto in fasi diverse come due specie chimiche differenti. Infatti, la condizione di equilibrio rappresentata dal minimo di G rimane valida anche in presenza di più fasi.

A titolo di esempio si consideri un sistema contenente H_2 , N_2 in fase gassosa e NH_3 ripartita tra una fase gassosa e una liquida in equilibrio. Considerando l'ammoniaca nelle due fasi come due composti distinti, in questo sistema sono presenti quattro composti, H_2 , N_2 , NH_3^G e NH_3^L . Si ricava facilmente che $N=4$, mentre $NA=2$. Ne consegue che $NR=4-2=2$. Per utilizzare il metodo del grado di avanzamento è necessario scrivere 2 equazioni stechiometriche indipendenti che contengano le 4 specie considerate. Per es. si possono utilizzare le seguenti due reazioni



con l'associata matrice stechiometrica. Le rispettive condizioni di equilibrio che derivano dall'applicazione del metodo del grado di avanzamento sono

$$[91a] \quad K_1 = \frac{a_{NH_3^G}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{R,1}^\circ}{RT} \right)$$

$$[91b] \quad K_2 = \frac{a_{NH_3^L}}{a_{NH_3^G}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{R,2}^\circ}{RT} \right)$$

Utilizzando per tutte le specie lo stesso riferimento, cioè il composto puro come un gas perfetto alla temperatura del sistema e alla pressione di 1 bar, le variabili presenti nelle relazioni precedenti divengono

$$\begin{aligned} a_{NH_3^G} &= \hat{f}_{NH_3^G} \\ a_{NH_3^L} &= \hat{f}_{NH_3^L} \\ [92] \quad a_{N_2} &= \hat{f}_{N_2} \\ a_{H_2} &= \hat{f}_{H_2} \\ \Delta G_{R,1}^\circ &= 2\Delta g_{f,NH_3^G}^\circ - \Delta g_{f,N_2}^\circ - 3\Delta g_{f,H_2}^\circ = 2\Delta g_{f,NH_3^G}^\circ \\ \Delta G_{R,2}^\circ &= \Delta g_{f,NH_3^L}^\circ - \Delta g_{f,NH_3^G}^\circ = 0 \end{aligned}$$

dove l'apice * indica le condizioni di gas perfetto. Si noti che, avendo assunto lo stesso stato di riferimento per l'ammoniaca in entrambe le fasi, il ΔG_R° della seconda reazione è nullo. Le equazioni di equilibrio, inserendo queste relazioni, si semplificano nelle seguenti:

$$\begin{aligned} [93] \quad \frac{\hat{f}_{NH_3^G}^2}{\hat{f}_{N_2} \hat{f}_{H_2}^3} &= \exp \left(-\frac{\Delta G_{R,1}^\circ}{RT} \right) \\ \frac{\hat{f}_{NH_3^L}}{\hat{f}_{NH_3^G}} &= 1 \end{aligned}$$

La prima equazione è l'usuale relazione di equilibrio chimico, mentre la seconda è l'usuale relazione di equilibrio tra le fasi che deriva dall'uguaglianza dei potenziali chimici di ciascun composto nelle fasi in equilibrio. Ciò è facilmente comprensibile ricordando che le NR relazioni di equilibrio utilizzate dal metodo del grado di avanzamento si originano dalle equazioni generali $\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_{ik} = 0$. Se la reazione considerata coinvolge composti diversi, questa equazione porta alla usuale relazione di equilibrio per trasformazioni chimiche, $K_k = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_{ik}} = \exp(-\Delta G_{R,k}^\circ/RT)$. Se, viceversa, la reazione considerata coinvolge la stessa specie chimica presente in due fasi diverse, come per l'ammoniaca nell'esempio discusso in precedenza, allora i due coefficienti stechiometrici sono necessariamente uguali

a +1 e -1, e la relazione di equilibrio degenera nella semplice relazione:

$$[94] \quad \mu_i^L = \mu_i^G$$

Questa è la relazione generale di equilibrio tra le fasi che conduce, utilizzando la definizione di fugacità data da Lewis, all'uguaglianza delle fugacità dei composti presenti nelle diverse fasi.

L'applicazione del metodo della minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs, che è in tutto equivalente al metodo del grado di avanzamento, procede in maniera analoga.

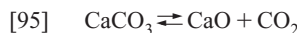
La presenza di più fasi in equilibrio in un sistema dove avvengono trasformazioni chimiche non modifica, quindi, i metodi utilizzati per calcolare le condizioni di equilibrio. Di fatto, utilizzando il più intuitivo metodo del grado di avanzamento, si utilizzano le usuali relazioni di equilibrio tra le fasi per tutti i composti presenti in entrambe le fasi (in numero pari a N_f), alle quali si affianca un numero di relazioni di equilibrio chimico pari al numero di reazioni che è necessario scrivere per saturare i gradi di libertà del sistema (pari quindi a $N_c = NR - N_f$). Nell'esempio discusso in precedenza vi era un solo composto presente nelle due fasi ($N_f = 1$) e si è quindi utilizzata una sola relazione di equilibrio tra le fasi per tale composto, $f_{NH_3} = f_{NH_3}^G$, a cui si sono aggiunte $N_c = NR - N_f = 2 - 1 = 1$ relazione di equilibrio chimico, $f_{NH_3}^2 / f_{N_2} f_{H_2}^3 = \exp(-\Delta G_{R,1}^0 / RT)$.

È importante notare che non ha alcuna importanza definire la fase in cui avviene la reazione chimica. Come già discusso, non si tratta, infatti, della descrizione di una reale reazione chimica che avviene nel sistema, ma semplicemente della costruzione di una relazione che dà conto del vincolo stechiometrico.

Trasformazioni chimiche in presenza di più fasi non in equilibrio

Nel caso in cui nel sistema siano presenti diverse fasi, ma nessun composto sia presente in più di una fase, ovviamente non si può parlare di equilibrio tra le fasi. Le condizioni di equilibrio del sistema, comunque, sono sempre dettate dal raggiungimento del minimo vincolato di G e, anche in questo caso, i metodi descritti in precedenza (del grado di avanzamento e della minimizzazione diretta di G) si applicano esattamente nello stesso modo.

Considerando, per es., un sistema contenente $CaCO_3$ (carbonato di calcio), CaO (ossido di calcio) e CO_2 (biossido di carbonio), in fase solida i primi due e in fase gassosa il terzo, è possibile utilizzare come relazione stechiometrica (in quanto per questo sistema $NR = 1$) quella di decomposizione del $CaCO_3$:



La condizione di equilibrio è quindi rappresentata dalla relazione:

$$[96] \quad K = \frac{a_{CaO}^S a_{CO_2}^G}{a_{CaCO_3}^S} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

Prendendo come stato di riferimento i composti puri alla temperatura del sistema e alla pressione di 1 bar, per il CO_2 come gas perfetto e per il CaO e il $CaCO_3$ come solidi, le attività risultano pari a

$$[97] \quad \begin{aligned} a_{CO_2}^G &= f_{CO_2}^G \\ a_{CaCO_3}^S &= 1 \\ a_{CaO}^S &= 1 \end{aligned}$$

Assumendo, poi, che il comportamento della fase gassosa sia assimilabile a quello di un gas perfetto, la fugacità del biossido di carbonio coincide con la pressione del sistema e la relazione di equilibrio diventa semplicemente $K = P$. Questa relazione fornisce la pressione di equilibrio del sistema, imponendo che sia pari alla costante di equilibrio calcolata alla temperatura del sistema. Se la pressione del sistema è diversa da quella di equilibrio, il sistema non può raggiungere le condizioni di equilibrio in presenza di tutti e tre i composti considerati. Ciò significa che almeno uno dei composti considerati non può essere presente nel sistema. In particolare, se la pressione è superiore a quella di equilibrio il carbonato non si decompone (e quindi nel sistema non sarà presente CaO oppure CO_2). Se, invece, la pressione è inferiore a quella di equilibrio tutto il carbonato si decompone e nel sistema non sarà presente $CaCO_3$. La pressione di decomposizione del carbonato di calcio calcolata in questo modo è riportata in funzione della temperatura nella **fig. 3**.

Una differenza fondamentale rispetto ai casi precedenti è che nel caso di reazioni eterogenee si può avere la scomparsa totale di uno dei composti. Con una terminologia più chimica, la reazione considerata può procedere in modo quantitativo. Nelle altre condizioni discusse finora, ciò era possibile solo nei casi limite in cui la costante di equilibrio fosse uguale a 0 oppure a infinito. In tutti gli altri casi l'energia libera del sistema presentava un minimo a un valore intermedio del grado di avanzamento. Ciò può essere esemplificato considerando un sistema omogeneo contenente CO_2 , H_2 , CO e H_2O in fase gassosa. L'energia libera di Gibbs del sistema può essere calcolata, assumendo che il comportamento del sistema sia assimilabile a quello di un gas perfetto, mediante la relazione:

$$[98] \quad G(T, P, n) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i(T, P, n) = \sum_{i=1}^N n_i g_i(T, P) + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i$$

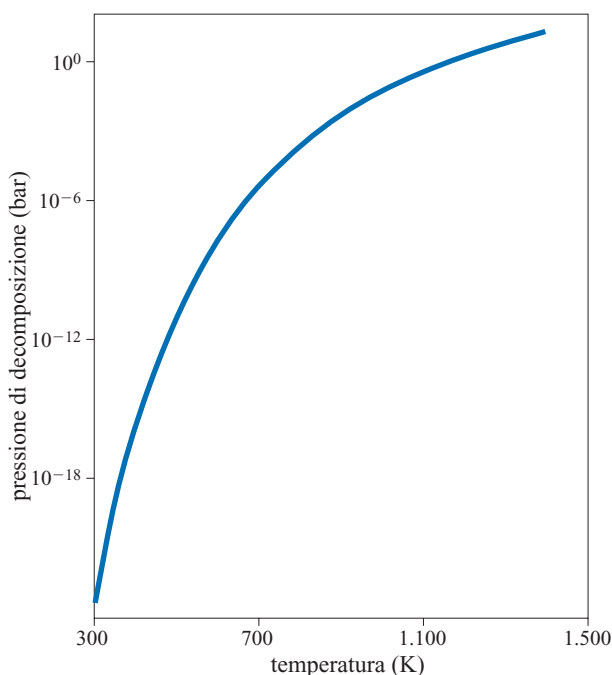


fig. 3. Pressione di decomposizione del carbonato di calcio in funzione della temperatura.

Esprimendo, come al solito, il numero di moli dei diversi composti in funzione del grado di avanzamento della reazione (per questo sistema $NR=1$): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ e considerando presenti inizialmente nel sistema 1 mole di CO_2 e 1 mole di H_2 , è possibile esplicitare la dipendenza dell'energia libera di Gibbs del sistema dal grado di avanzamento

$$[99] \quad G(T, P, \mathbf{n}) = (1-\lambda)(g_{\text{CO}_2} + g_{\text{H}_2}) + \lambda(g_{\text{CO}} + g_{\text{H}_2\text{O}}) + 2RT \left[(1-\lambda) \ln \frac{1-\lambda}{2} + \lambda \ln \frac{\lambda}{2} \right]$$

L'andamento di G del sistema a 1.000 K e 1 bar al variare del grado di avanzamento è rappresentato nella **fig. 4** con la linea a tratto continuo. Si nota che, per un valore del grado di avanzamento pari a circa 0,45, l'energia libera di Gibbs presenta un minimo e il sistema risulta in equilibrio. Inoltre, è interessante notare che, se non si considerasse l'energia libera di Gibbs di miscelazione (rappresentata dal termine logaritmico nella relazione precedente), l'andamento dell'energia libera di Gibbs sarebbe lineare rispetto a λ , come mostrato nella stessa **fig. 4** con una linea tratteggiata, e la situazione di equilibrio sarebbe quella caratterizzata da $\lambda=0$. La trasformazione chimica, in questo caso, può quindi avvenire unicamente grazie all'esistenza del termine di miscelazione.

Procedendo in modo analogo, per il precedente esempio della decomposizione del CaCO_3 , la G del sistema, assumendo inizialmente presenti 1 mole di CaCO_3 e di CO_2 , risulta pari a

$$[100] \quad G(T, P, \mathbf{n}) = (1-\lambda)g_{\text{CaCO}_3} + \lambda g_{\text{CaO}} + (1+\lambda)g_{\text{CO}_2} = (g_{\text{CaCO}_3} + g_{\text{CO}_2}) + (g_{\text{CaO}} + g_{\text{CO}_2} - g_{\text{CaCO}_3}) = G^\circ(T, P, \mathbf{n}^\circ) + \lambda(g_{\text{CaO}} + g_{\text{CO}_2} - g_{\text{CaCO}_3})$$

dove con l'apice $^\circ$ sono state indicate le condizioni iniziali del sistema. In questo caso, contrariamente al caso precedente,

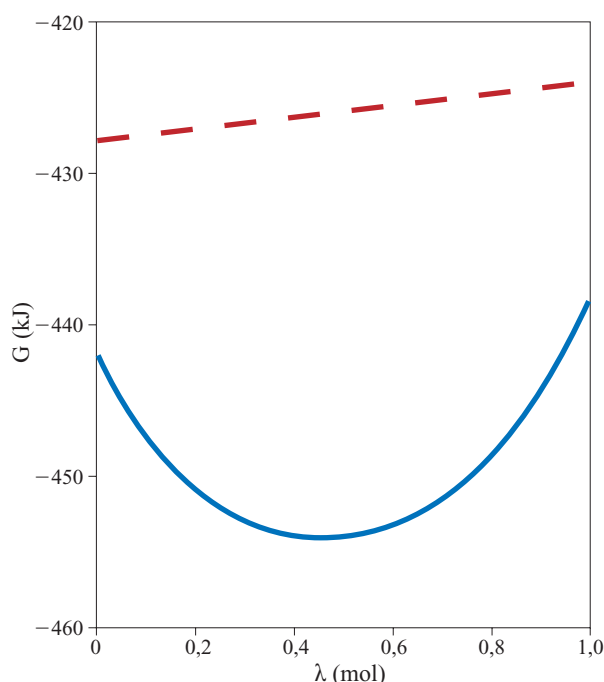


fig. 4. Energia libera di Gibbs per il sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}$ a 1.000 K e 1 bar come gas perfetto in funzione del grado di avanzamento della reazione $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$.

l'energia libera del sistema dipende linearmente dal grado di avanzamento e quindi non può presentare un minimo per valori intermedi. Ovvero, poiché il grado di avanzamento non può assumere valori negativi che porterebbero a valori negativi del numero di moli di ossido di calcio, in quanto non presente nelle condizioni iniziali, il minimo di G si avrà o per il valore $\lambda=0$ (nel caso in cui $g_{\text{CaO}} + g_{\text{CO}_2} - g_{\text{CaCO}_3} > 0$), o per il valore $\lambda=\lambda_{\text{max}}=1$, dettato questa volta dalla non negatività del numero di moli di CaCO_3 , nel caso in cui $g_{\text{CaO}} + g_{\text{CO}_2} - g_{\text{CaCO}_3} < 0$.

L'andamento di G rispetto alle condizioni iniziali, pari a $G-G^\circ$, è riportato in funzione del grado di avanzamento per un sistema a 1.200 K contenente inizialmente 1 mole di CaCO_3 e 1 mole di CO_2 nella **fig. 5**. Si nota che per pressioni inferiori a 1,6 bar il minimo di G si ha per $\lambda=1$, corrispondente alla decomposizione completa del CaCO_3 .

Viceversa, per pressioni superiori a 1,6 bar il minimo di G si ha per $\lambda=0$, corrispondente alla non decomposizione del CaCO_3 . Il valore di pressione pari a 1,6 bar è proprio il valore di pressione di equilibrio, in quanto a 1.200 K il valore della costante di equilibrio della reazione di decomposizione, [96], è proprio pari a 1,6. A questo valore della pressione non si ha variazione dell'energia libera del sistema al variare del grado di avanzamento e il sistema è in equilibrio in presenza dei tre composti in qualsiasi proporzione relativa, cioè per qualsiasi valore del grado di avanzamento compreso tra 0 e 1.

2.2.4 Sistemi aperti in condizioni stazionarie

La trattazione dei sistemi aperti in condizioni stazionarie è strettamente analoga a quella sviluppata per i sistemi chiusi.

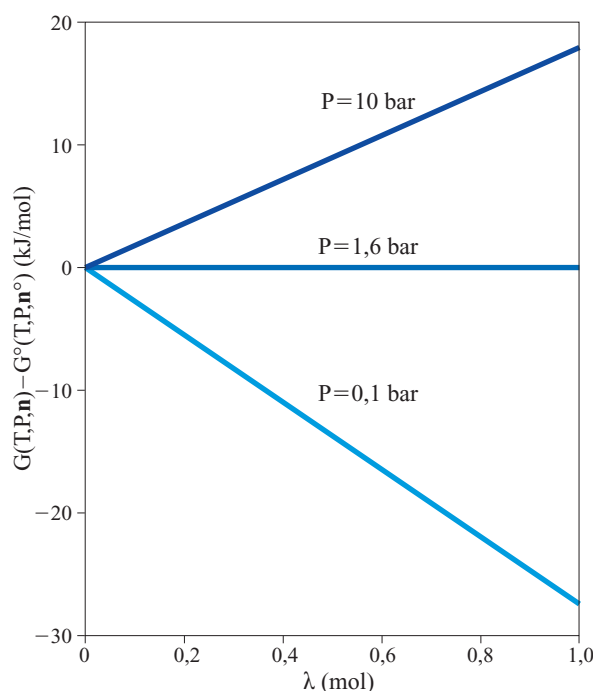


fig. 5. Energia libera di Gibbs per il sistema $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$ a 1.200 K e diverse pressioni in funzione del grado di avanzamento della reazione di decomposizione del carbonato di calcio: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Tale stretta analogia è facilmente intuibile confrontando le equazioni di bilancio materiale per un composto nei due casi, cioè la [4], valida per sistemi chiusi, e la [5], valida per sistemi aperti in condizioni stazionarie. Esse sono matematicamente identiche, anche se cambia il significato dei simboli. Entrambe le equazioni, inoltre, fanno riferimento a due stati: quello iniziale e quello finale (di equilibrio) nel caso di sistemi chiusi, quello in ingresso e quello in uscita (di equilibrio) nel caso di sistemi aperti in condizioni stazionarie.

Per rimarcare questa analogia nel seguito si indicheranno con l'apice ° le condizioni in ingresso, e senza apice quelle in uscita. La relazione di bilancio materiale in sistemi aperti e in condizioni stazionarie diviene quindi $\tilde{n}_j - \tilde{n}_j^\circ = \tilde{R}_j$.

L'analogia risulta completa anche per quanto riguarda il calcolo delle frazioni molari che, nel caso di sistemi chiusi, vengono calcolate come rapporto tra il numero di moli di un composto e il numero di moli totali presenti in una data fase, $x_i = n_i / \sum_{j=1}^N n_j$, mentre nel caso delle correnti che entrano o escono da un sistema aperto vengono calcolate come rapporto tra la portata molare di un composto e la portata molare totale di una data corrente, $x_i = \tilde{n}_i / \sum_{j=1}^N \tilde{n}_j$.

Anche la condizione di equilibrio risulta essere la stessa: la composizione del sistema nello stato di equilibrio (quello finale per i sistemi chiusi o quello in uscita per i sistemi aperti in condizioni stazionarie) deve essere tale da rendere minima G alla temperatura e alla pressione assegnate. Quindi, anche per il caso di sistemi aperti in condizioni stazionarie, il problema di caratterizzare lo stato di equilibrio della corrente in uscita può essere affrontato sia col metodo del grado di avanzamento, sia col metodo della ricerca del minimo vincolato dell'energia libera di Gibbs.

Utilizzando il metodo del grado di avanzamento è necessario scrivere NR equazioni stechiometriche linearmente indipendenti che coinvolgano tutti i composti presenti (a eccezione di eventuali composti inerti); per ciascuna di tali equazioni stechiometriche si definisce un grado di avanzamento, $\tilde{\lambda}_k$, che lega la variazione infinitesima della portata molare dei differenti composti con una relazione del tutto analoga a quella utilizzata per i sistemi chiusi:

$$[101] \quad d\tilde{n}_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} d\tilde{\lambda}_k$$

Integrando tra le condizioni in ingresso e quelle in uscita si ottiene la forma integrale della precedente relazione:

$$[102] \quad \tilde{n}_j - \tilde{n}_j^\circ = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \tilde{\lambda}_k$$

che può essere espressa anche in una forma vettoriale più compatta:

$$[103] \quad \tilde{\mathbf{n}} = \tilde{\mathbf{n}}^\circ + \boldsymbol{\nu} \tilde{\boldsymbol{\lambda}}$$

Si noti che, ovviamente, in questo caso il grado di avanzamento non ha dimensioni [mol] come per il caso dei sistemi chiusi, ma piuttosto [mol s⁻¹] poiché correla la variazione di portate molari e non più di numero di moli.

Confrontando queste relazioni con l'espressione del bilancio materiale [5], appare evidente che le due equazioni coincidono pur di definire il termine di generazione come

$$[104] \quad \tilde{R}_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \tilde{\lambda}_k$$

Sempre in completa analogia col caso dei sistemi chiusi, la [102] rappresenta una forma del bilancio materiale per la

specie j in condizioni stazionarie che include implicitamente il vincolo stechiometrico.

Queste equazioni consentono di calcolare la portata molare di tutte le specie sulla base della conoscenza delle portate molari in ingresso, della matrice stechiometrica e delle NR variabili $\tilde{\lambda}_k$. Tali variabili possono essere calcolate da NR relazioni dedotte imponendo che la corrente in uscita raggiunga le condizioni di equilibrio. Questo porta alle stesse NR equazioni algebriche non lineari dedotte in precedenza per il caso di sistemi chiusi:

$$[105] \quad K_k = \prod_{i=1}^N a_i(T, P, P^\circ, \tilde{\lambda})^{\nu_{ik}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,k}^\circ(T, P^\circ)}{RT}\right) \quad k=1, \dots, NR$$

da cui è possibile calcolare le NR incognite $\tilde{\lambda}_k$. Noti i valori di $\tilde{\lambda}_k$, attraverso la relazione [103] è possibile calcolare le portate molari di tutte le specie.

Il calcolo dell'attività delle varie specie e del $\Delta G_{R,k}^\circ$ delle diverse reazioni viene condotto esattamente come discusso per il caso di sistemi chiusi.

2.2.5 Bilancio di energia

La forma semplificata del bilancio di energia, ottenuta dalla [1] trascurando i termini di energia cinetica e potenziale (cosa solitamente ragionevole quando sono coinvolte trasformazioni chimiche), assume la forma generale

$$[106] \quad \frac{d(nu)}{dt} = \tilde{n}_{in} h_{in} - \tilde{n}_{out} h_{out} + \tilde{Q} + \tilde{W}$$

È importante sottolineare che, anche per sistemi in cui avvengono trasformazioni chimiche (cioè anche in presenza di reazioni esotermiche o endotermiche), il termine di generazione di energia è sempre nullo. Il riscaldamento o il raffreddamento della miscela, a seguito delle trasformazioni chimiche, viene automaticamente tenuto in conto nei bilanci, grazie alla scelta di uno stato di riferimento per il calcolo dell'entalpia e dell'energia interna comune a tutte le specie.

Analogamente al caso dei bilanci materiali, nell'ambito della termodinamica si possono utilizzare due forme semplificate dei bilanci di energia per i sistemi reagenti: quella per sistemi chiusi, in cui si assume che lo stato finale sia di equilibrio, e quella per sistemi aperti in condizioni stazionarie, in cui si assume che lo stato della corrente in uscita sia di equilibrio. Per semplicità di trattazione, nel seguito si considerano nulle le potenze termiche e meccaniche scambiate dal sistema con l'ambiente: il considerarle non nulle complica la scrittura delle equazioni senza modificarne lo sviluppo.

Sistemi chiusi

In questo caso, l'equazione di bilancio di energia si riduce alla relazione che segue, nella quale non compaiono i termini di scambio di energia con l'ambiente:

$$[107] \quad \frac{d(nu)}{dt} = 0 \rightarrow \int_{(nu)^\circ}^{nu} d(nu) = 0 \rightarrow n^\circ u^\circ = nu$$

Da questa si possono ricavare alcune forme approssimate di utilizzazione comune. In termini di entalpia, dunque, la [107] diventa:

$$[108] \quad n^\circ(h^\circ - P^\circ v^\circ) = n(h - Pv)$$

Per trasformazioni a pressione e volume costanti, o comunque in tutti i casi in cui il termine Pv risulta trascurabile rispetto al termine entalpico, come solitamente avviene per le trasformazioni chimiche in fasi condensate, questa relazione può essere approssimata come:

$$[109] \quad n^\circ h^\circ \approx nh$$

L'entalpia molare di una miscela si calcola come media pesata sulle frazioni molari delle entalpie parziali molari; nel caso di miscela ideale le entalpie parziali molari coincidono con le entalpie molari per cui, trascurando la dipendenza dell'entalpia molare dalla pressione (assunzione corretta nel caso del gas perfetto e solitamente accettabile per le fasi condensate), e prendendo come riferimento comune per il calcolo dell'entalpia gli elementi, l'entalpia della miscela può essere calcolata come:

$$[110] \quad h(T) = \sum_{i=1}^N x_i h_i(T) = \sum_{i=1}^N x_i [\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T C_{P,i} dT]$$

in cui si è assunto al solito che il $\Delta h_{f,i}^\circ$ sia relativo alla stessa fase per cui si vuole calcolare l'entalpia.

Introducendo questa relazione nell'equazione di bilancio di energia e utilizzando anche la [102] che lega il numero di moli iniziale a quello finale attraverso il grado di avanzamento, ricordando inoltre che $\Delta h_{f,i}^\circ(T) = \Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T C_{P,i} dT$ e che per definizione $\Delta H_{R,k}^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_{ik} \Delta h_{f,i}^\circ(T)$, con alcuni passaggi algebrici la relazione precedente può essere posta nella forma

$$[111] \quad \sum_{i=1}^N n_i^\circ \int_{T^\circ}^T C_{P,i} dT = - \sum_{k=1}^{NR} \lambda_k \Delta H_{R,k}^\circ(T)$$

I due termini presenti in questa equazione hanno un significato evidente: quello a sinistra del segno di uguaglianza rappresenta l'energia necessaria per riscaldare (o raffreddare) i reagenti dalla temperatura iniziale T° a quella finale T ; quello a destra, invece, rappresenta la somma dell'energia liberata (o assorbita) da ciascuna reazione se questa avvenisse completamente partendo da reagenti stechiometrici alla temperatura di equilibrio, il $\Delta H_{R,k}^\circ(T)$, pesata col proprio grado di avanzamento. In altri termini, si tratta dell'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche che avvengono alla temperatura di equilibrio T per portare il sistema dalla composizione iniziale a quella di equilibrio. Se il sistema non scambia energia con l'ambiente (come in questo caso) i due termini devono bilanciarsi, cioè l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche viene interamente utilizzata per riscaldare (o raffreddare) i reagenti.

Se il sistema scambia potenza termica o potenza meccanica con l'ambiente, ovviamente questi termini compariranno nella relazione finale, sbilanciando l'uguaglianza tra l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche e quella necessaria per riscaldare (o raffreddare) i reagenti.

La relazione precedente si può semplificare ulteriormente per il caso di $NR=1$ se si assume che il ΔH_R° sia costante e si considera un calore specifico massico di miscela anch'esso costante. Entrambe le assunzioni sono ragionevoli per modesti intervalli di temperatura. In questo caso, dovendosi conservare la massa totale presente nel sistema, si può approssimare il primo termine come

$$[112] \quad \sum_{i=1}^N n_i^\circ \int_{T^\circ}^T C_{P,i} dT \approx m^\circ \hat{c}_{P,mix} (T - T^\circ)$$

dalla quale si deduce la relazione approssimata

$$[113] \quad T - T^\circ = \Delta T_{ad} \approx - \frac{\lambda \Delta H_R^\circ}{m^\circ \hat{c}_{P,mix}}$$

che consente una stima rapida del cosiddetto incremento adiabatico di temperatura, ΔT_{ad} , cioè del massimo incremento di temperatura possibile della massa iniziale del sistema a causa delle reazioni esotermiche che si possono sviluppare.

Sistemi aperti in condizioni stazionarie

L'equazione di bilancio di energia in questo caso si riduce alla relazione

$$[114] \quad \tilde{n}_{in} h_{in} = \tilde{n}_{out} h_{out}$$

Questa equazione è matematicamente identica alla [109] che è valida per i sistemi chiusi, da cui si è dedotta la [111]. Anche in questo caso cambia solo il significato dei simboli, che per sistemi chiusi rappresentano il numero di moli, mentre per sistemi aperti le portate molari. Ne consegue che dalla [114] si può dedurre, in completa analogia con il caso dei sistemi chiusi, la seguente relazione:

$$[115] \quad \sum_{i=1}^N \tilde{n}_{i,in} \int_{T_{in}}^{T_{out}} C_{P,i} dT = - \sum_{k=1}^{NR} \tilde{\lambda}_k \Delta H_{R,k}^\circ(T_{out})$$

Anche in questo caso i due termini dell'equazione hanno un significato evidente: quello a sinistra del segno di uguaglianza rappresenta l'energia necessaria per riscaldare (o raffreddare) la portata entrante dalla temperatura di ingresso T_{in} a quella in uscita T_{out} ; quello a destra, invece, rappresenta l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche che avvengono alla temperatura di equilibrio, T_{out} . Se il sistema non scambia energia con l'ambiente, i due termini devono bilanciarsi, cioè l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche serve a riscaldare (o raffreddare) la portata entrante.

Analogamente al caso di sistemi chiusi, anche questa relazione si semplifica per il caso di $NR=1$ se si assume che il ΔH_R° sia costante e si considera un calore specifico massico di miscela anch'esso costante:

$$[116] \quad T_{out} - T_{in} = \Delta T_{ad} \approx - \frac{\tilde{\lambda} \Delta H_R^\circ}{\tilde{m}^\circ \hat{c}_{P,mix}}$$

che consente anche in questo caso una rapida stima del massimo incremento di temperatura della portata entrante a causa delle reazioni esotermiche.

Bibliografia citata

- DENBIGH K. (1966) *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge, Cambridge University Press.
- GIBBS J.W. (1928) *Collected works*, New Haven (CT), Yale University Press.
- PERRY R.H., GREEN D.W. (1998) *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill.
- SANDLER S.I. (1989) *Chemical engineering thermodynamics*, New York, John Wiley.
- SMITH J.M. et al. (1996) *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, New York, McGraw-Hill.
- SMITH W.R., MISEN R.W. (1982) *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*, New York, John Wiley.

Elenco dei simboli

| | |
|-----|---------------------------------|
| a | attività |
| A | matrice $[a_{ki}]$ atomi-specie |

| | |
|---------------|--|
| a_{ki} | numero di atomi di tipo k nella molecola di tipo i |
| b_k | numero di moli di atomi di tipo k presenti inizialmente [mol] |
| C_p | calore specifico molare a pressione costante [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] |
| \hat{c}_p | calore specifico massico a pressione costante [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] |
| E | vettore degli elementi |
| f | fugacità di un composto puro [Pa] |
| \hat{f}_i | fugacità del composto i -esimo in miscela [Pa] |
| g | energia libera di Gibbs molare [J mol^{-1}] |
| G | energia libera di Gibbs [J] |
| \bar{G}_i | energia libera di Gibbs parziale molare [J mol^{-1}] |
| h | entalpia molare [J mol^{-1}] |
| H | entalpia [J] |
| K | costante di equilibrio |
| K_C | rapporto di equilibrio in termini di concentrazioni molari |
| K_P | rapporto di equilibrio in termini di pressioni parziali |
| K_x | rapporto di equilibrio in termini di frazioni molari |
| K_ϕ | rapporto di equilibrio in termini di coefficienti di fugacità |
| K_γ | rapporto di equilibrio in termini di coefficienti di attività |
| l | moltiplicatori indefiniti di Lagrange |
| L | funzione di Lagrange |
| m | massa [kg] |
| \tilde{m} | portata massica [kg s^{-1}] |
| n | numero di moli [mol] |
| \tilde{n} | portata molare [mol s^{-1}] |
| N | numero di specie |
| NA | numero di relazioni indipendenti che si originano dal vincolo stechiometrico |
| N_{at} | numero di specie atomiche |
| NR | numero di relazioni stechiometriche |
| P | pressione [Pa] |
| P_i | pressione parziale [Pa] |
| \dot{Q} | potenza termica [W] |
| R | costante dei gas perfetti [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] |
| s | entropia molare [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] |
| R_i | produzione molare della specie i [mol] |
| \tilde{R}_i | velocità di produzione molare della specie i [mol s^{-1}] |
| S | entropia [J K^{-1}] |
| K | vettore delle specie |
| t | tempo [s] |

| | |
|-----------|--|
| T | temperatura [K] |
| u | energia interna molare [J mol^{-1}] |
| U | energia interna [J] |
| v | volume molare [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$] |
| V | volume [m^3] |
| \dot{W} | potenza meccanica [W] |
| x | frazione molare [$\text{mol}_i \text{mol}_{tot}^{-1}$] |

LETTERE GRECHE

| | |
|--------------------|--|
| γ | coefficiente di attività |
| Δg_f° | energia libera molare di Gibbs di formazione [J mol^{-1}] |
| ΔG_R° | energia libera di Gibbs di reazione [J mol^{-1}] |
| Δh_f° | entalpia molare di formazione [J mol^{-1}] |
| ΔH_R° | entalpia di reazione [J mol^{-1}] |
| Δ | variazione finita |
| λ | grado di avanzamento [mol] |
| $\tilde{\lambda}$ | grado di avanzamento [mol s^{-1}] |
| μ | potenziale chimico [J mol^{-1}] |
| ν | coefficiente stechiometrico |
| ϕ | coefficiente di fugacità del composto puro |
| $\hat{\phi}_i$ | coefficiente di fugacità del composto i -esimo in miscela |

APICI

| | |
|-----|-------------------------------|
| * | gas perfetto |
| ◦ | stato iniziale |
| ◦ | in ingresso |
| ◦ | stato standard di riferimento |
| G | gas |
| L | liquido |
| S | solido |

PEDICI

| | |
|---------------|----------------------------|
| f | di formazione |
| i, j, \dots | della specie i, j, \dots |
| in | della corrente in ingresso |
| k | della reazione k |
| k | della specie atomica k |
| out | della corrente in uscita |

RENATO ROTA

Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia