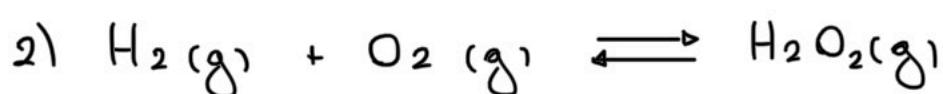
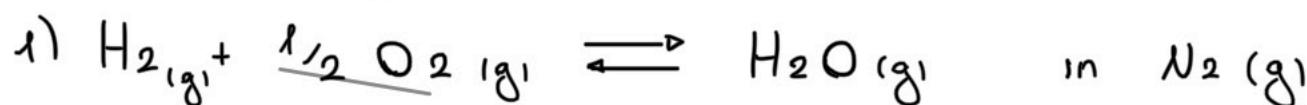


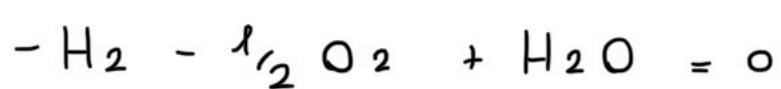
CAPITOLO 11

REAZIONI CHIMICHE

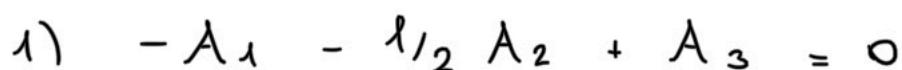
Esempio: Sia un reattore con H_2 , O_2 , H_2O e N_2 (inerte), nel quale avvengono due reazioni:



Si puo' scrivere come una equazione in cui le specie si chiamano genericamente A_i e i loro coeff. strettometrici (ν_i)



⚠ I prodotti si tengono con ν_i positivo



Qualsiasi reazione dunque si puo' scrivere nella forma:

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_{i,K} \cdot A_i$$

⚠ K indica il n° della reazione, in caso ne avvenga più di una

GRADO DI AVANZAMENTO

Prendiamo ad esempio un reattore a T,P fissate in cui avviene la seguente reazione:



$$\Delta N_i = N_i - N_{i,0}$$

$$N_{1,0} = \text{moli iniziali } ①$$

$$N_{2,0} = \text{moli iniziali } ②$$

$$\begin{cases} \Delta N_3 = u \\ \Delta N_1 = -3 \\ \Delta N_2 = -2 \end{cases} \longrightarrow$$

Devono valere tutte per le condizioni imposte dall'equazione di reazione

$$\frac{\Delta N_3}{u} = -\frac{\Delta N_1}{3} = -\frac{\Delta N_2}{2} = \text{AVANZAMENTO}$$

Si definisce grado di avanzamento:

$$\xi = \frac{\Delta N_i}{v_i}$$



$$N_i = N_{i,0} + v_i \cdot \xi$$

In caso di più reazioni, il grado di avanzamento specifico:

$$\xi_K = \frac{\Delta N_i}{v_{i,K}}$$



$$N_i = N_{i,0} + \sum_{K=1}^n v_{K,i} \cdot \xi_K$$

▽ $\xi > 0$ se va verso i prodotti:

Consideriamo una reazione in cui $N_i = 0$ ossia a completamento, il grado di avanzamento è massimo:

$$\xi_{\max} = \frac{N_{i,0}}{-v_i}$$

AVANZAMENTO MASSIMO

In cui il componente i -esimo è quello che si consuma per primo (reagente limitante).

Se si volesse un grado di avanzamento unitario, si considera la CONVERSIONE, ossia il rapporto:

$$\xi_{\text{RELATIVO}} = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

$$\rightarrow 0 \leq \xi_{\text{REL}} \leq 1$$

EQUILIBRIO CHIMICO

Consideriamo un reattore a T,P costanti in cui inseriamo:

$$\underline{N_0} = \begin{vmatrix} N_{1,0} \\ N_{2,0} \\ \vdots \\ N_{n,0} \end{vmatrix}$$

Studiamo la condizione di equilibrio con G(T,P,N).

Notiamo subito che G è funzione solo di N e quindi del grado di avanzamento, cerchiamone il minimo:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = 0 \quad \text{con} \quad G_{\text{SISTEMA}} = \sum_i N_i \mu_i$$

$$\left. \frac{dG}{d\xi} \right|_{T,P} = \sum_i dN_i \cdot \mu_i + \sum_i N_i \cdot d\mu_i$$

Dalla Gibbs - Duhem notiamo che il primo termine si annulla:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \sum_i x_i d\bar{G}_i = 0$$

$$\sum_i x_i d\bar{G}_i = \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

Quindi si ottiene che:

$$\sum_i \mu_i \frac{dN_i}{d\xi} = 0 = \sum_i \mu_i \frac{d(N_{i,0} + \xi \cdot v_i)}{d\xi}$$

$$\frac{d(N_{i,0} + \xi v_i)}{d\xi} = v_i$$

$$\sum_{i=1}^n \mu_i v_i = 0$$

CONDIZIONE DI
EQUILIBRIO

COSTANTE DI EQUILIBRIO

Noi sappiamo che $d\mu_i = RT d\ln \hat{f}_i$, integrando l'espressione tra due stati. Uno di riferimento, chiamato **stato standard**, ($a T_{sis}, P^o(1atm), x^o$) e uno stato che è quello del sistema:

$$\mu_i = RT \int_{T, P^o, x^o}^{T, P, x} d\ln \hat{f}_i = \mu^o(T, P^o, x^o) + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{\hat{f}_i^o(T, P^o, x^o)} \right]$$

ora avevamo ottenuto che:

⚠ Nello stato standard

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (\text{EQUILIBRIO})$$

la specie è pura quindi
 $\hat{f}_i^o = f_i^o$

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

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

$$\sum \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT}$$

Faccio l'esponenziale, ricordando che $(\exp(\Sigma)) = \Pi$

$$\Pi \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left(- \frac{\sum v_i \frac{\mu_i^\circ}{g^\circ}}{RT} \right)$$

Definiamo ora l'operatore delta di reazione:

$$\Delta_r f = \sum v_i \bar{f}_i$$

con f = generica grandezza molare

che rappresenta in realtà:

$$\Delta_r F = \left. \frac{\partial F}{\partial g} \right|_{T, P}$$

! E' LINEARE

Applichiamolo all'equazione precedente:

$$\Pi \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^\circ}{RT} \right)$$

! $\Delta_r g^\circ$ e' il
 ΔG° moleare

Chiamiamo questa grandezza come costante di equilibrio, ossia:

$$\Pi \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^\circ}{RT} \right) = K_{eq}$$

Definiamo ora l'attività di una specie come:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$



$$\Pi (a_i)^{v_i} = Q_R$$

ATTIVITÀ CHIMICA

QUOTIENTE DI REAZIONE

$$\pi(a_i)^\nu_i = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ}{RT}\right)$$

CONDIZIONE DI
EQUILIBRIO CHIMICO

$$K_{eq} = \exp(-\Delta_r g^\circ / RT)$$

COSTANTE DI
EQUILIBRIO

STATO STANDARD

La T e' quella del sistema, ma P, x sono fissati e in genere si prenole:

$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$x_i^\circ = 1 \text{ (ossia componente puro)}$$

▼ Chiamiamo $\tilde{P} = P/P^\circ$

REALI	STANDARD	a_i
GAS IN MISCELA	GAS IDEALE A PRESSIONE $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$\hat{\psi}_i \cdot x_i \cdot \tilde{P}$
Liquido puro	Liquido puro A $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$\Phi \sim 1$
Solido puro	Solido puro A $P^\circ = 1 \text{ bar}$	1
Liquido in miscela liquida (nel caso in cui il componente puro sia liquido)	Liquido puro A $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$\gamma_i \cdot x_i$ (H ₂ O / ETANOL)
Liquido in miscela liquida (caso in cui il componente puro non esiste come liquido, come NH ₃) → PIU' FASI	ESTRAZIONE DI $x_i \rightarrow 1$ DEL COMPORTAMENTO IN MISCELA	$\underline{\gamma_i}^1 \cdot x_i$ NON IDEALITA' (H ₂ O / NH ₃)

DIMOSTRAZIONI

MISCELA GAS

$$a_i = \frac{\hat{f}_i(\tilde{P}, T, x)}{\hat{f}_i(T, P^o)} = \hat{f}_i$$

$\hat{f}_i = \hat{\varphi} \cdot x \cdot \frac{P}{P^o}$

$P^o = 1 \text{ bar}$

$$a_i = \hat{\varphi} \cdot x_i \cdot \tilde{P}$$

LIQUIDO PURO

$$a_i = \frac{f_i(P, T, x)}{f_i(P^o, T)}$$

$$a_i = \bar{\Phi} \approx 1$$

⚠ analogo per solidi puri

$$\bar{\Phi} = \exp\left(\frac{V^L(P - P^o)}{RT}\right) \approx 1$$

MISCELA LIQUIDA (CASO 1)

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L(T, P, x)}{\hat{f}_i^o(T, P^o)}$$

$$= \frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{\hat{f}_i(T, P)}{\hat{f}_i(T, P)}}{\hat{f}_i(T, P)}$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

MISCELA LIQUIDA (CASO 2)

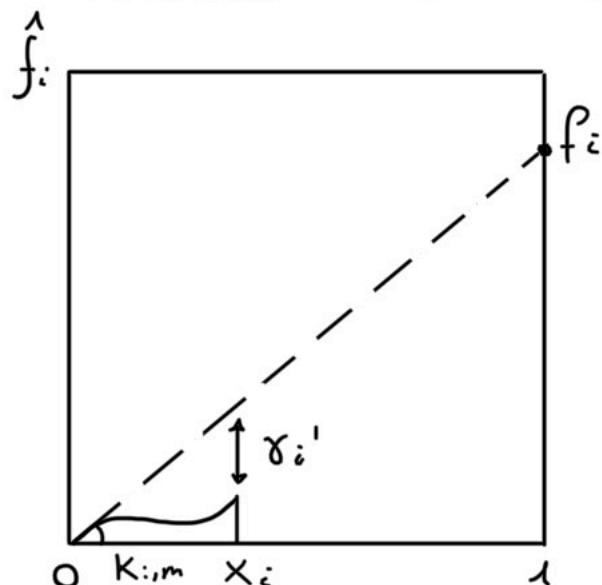
$$a_i = \gamma_i' \cdot x_i \cdot K_{i,m}$$

con $K_{i,m}$ = Coefficiente di Henry

$$a_i = \frac{K_{i,m}(T, P, x)}{K_{i,m}(T, P^o)} \cdot \gamma_i' \cdot x_i$$

è una sorta di $\bar{\Phi}$ con $V \rightarrow 0$ e tende a 1

⚠ γ_i' = COEFFICIENTE DI NON IDEALITÀ (nel grafico rappresenta il discostamento dalla retta)



$K_{i,m}$ = pendenza della retta

$$a_i = \gamma_i' \cdot x_i \cdot \bar{\Phi} \approx 1$$

$$= \gamma_i' \cdot x_i$$

VALUTAZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Come abbiamo visto il riferimento scelto è importante per il calcolo della K_{eq} .

$$\Delta_r g^\circ(T) = \sum_{i=1}^n \mu_i v_i$$

Il riferimento più conveniente è quello delle reazioni di formazione; ossia quelle che vanno a formare i reagenti nel loro stato stabile.

Inoltre sappiamo che:

$$\mu_i^\circ(T) = \Delta_r g^\circ(T) \longrightarrow g = h - sT$$

$$\mu_i(T) = h_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)$$

Quindi basta correggere h° e s° alla temperatura a cui stiamo operando:

$$h_i^\circ(T) = \Delta_r h_f,i(298K) + \int_{298}^T C_p^\circ dT$$

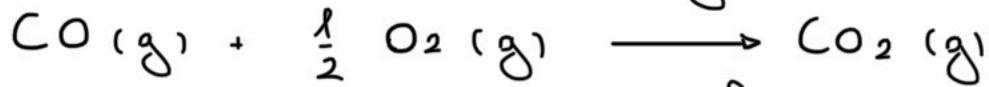
$$S_i^\circ(T) = S_i^\circ(298K) + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$\Delta_r h_f,i$ = entalpia molare di formazione

$\Delta_r S_f,i$ = entropia molare di formazione

Le reazioni di formazione di elementi puri hanno
 $\Delta h^\circ_f = 0 \forall T$

Esempio: Sia data la seguente reazione a 500K, calcola K_{eq} :



Costruisco 2 tabelle per h, s :

h	CO	O_2	CO_2
$\Delta_r h_f$	-110530	0	-394370
$\Delta h(T-T^{\circ})$	+5931	+6084	+8305
$h^{\circ}(500)$	<u>-104599</u>	+6084	<u>-386065</u>

S	CO	O_2	CO_2
$S_i^{\circ}(298)$	197,56	205,54	213,68
ΔS°	15,26	15,66	21,22
$S^{\circ}(500)$	212,80	220,170	234,90

$$\mu_{CO}^{\circ}(500) = -210999$$

$$\mu^{\circ}O_2(500) = -104266$$

$$\mu^{\circ}CO_2(500) = -503515$$

$$\Delta g^{\circ}(500K) = \sum \mu_i^{\circ}(T) \cdot v_i = (-1)\mu_{CO}^{\circ} + (-\frac{1}{2}\mu_{O_2}^{\circ}) + \mu^{\circ}CO_2$$

$$\Delta g^{\circ}(500K) = -240383 \text{ J/mol}$$

$$K_{eq} = \exp \left(-\frac{\Delta r g^{\circ}}{RT} \right) = 1.3 \cdot 10^{25} \text{ (molto favorita)}$$

EQUAZIONE DI VANT' HOFF

Si usa per passare velocemente da una costante a un'altra, a meno di cambi di fase nel passaggio da T_1 a T_2 .

$$\ln(K_{eq}) = -\Delta r g^{\circ}(T)/RT$$

$$\frac{d}{dT}(\ln(K_{eq})) = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta r g^{\circ}}{RT} \right)$$

Δr e' un operatore lineare quando lo porto fuori

$$\frac{d}{dT} (\ln(K_{eq})) = -\frac{\Delta r}{RT^2} \cdot \left[\frac{\partial \Delta r}{\partial T} \right]_p$$

$$\boxed{\frac{d}{dT} (\ln(K_{eq})) = \frac{\Delta r h^\circ(T)}{RT^2}} \quad \text{VANT' HOFF}$$

Cio' ci da un importante criterio di giudizio per l'evoluzione di una reazione:

ENDOTERMICA ($\Delta r h^\circ(T) > 0$) SE $T \uparrow$ ALLORA $K_{eq} \uparrow$

ESOTERMICA ($\Delta r h^\circ(T) < 0$) SE $T \uparrow$ ALLORA $K_{eq} \downarrow$

Proviamo a integrare la Vant' Hoff (consideriamo che: $\Delta h^\circ(T_1) \approx \Delta h^\circ(T_2)$)

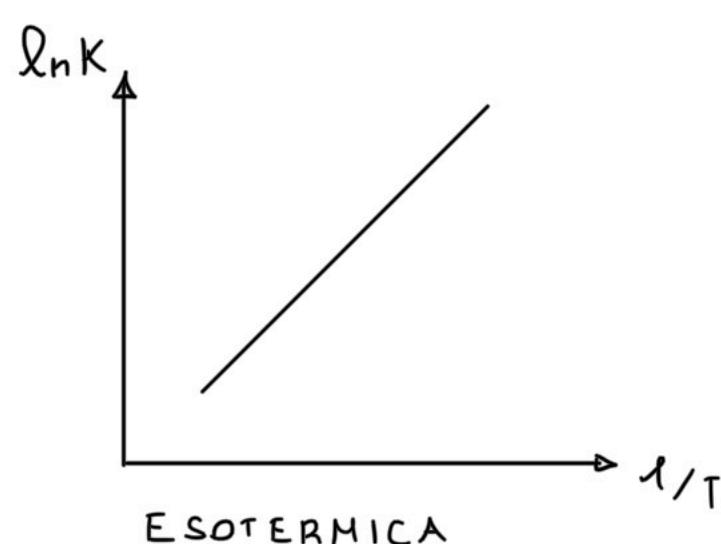
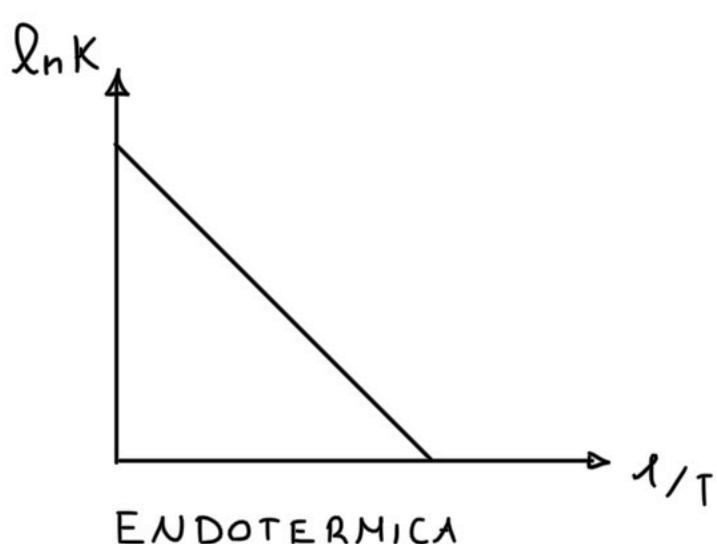
$$d(\ln(K_{eq})) = \frac{\Delta r h^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\int_{K_{eq,1}}^{K_{eq,2}} d\ln K_{eq} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta r h^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

sul piano e' l'equazione di una retta:



SISTEMI A T, V COSTANTE

Fino ad ora abbiamo studiato sempre sistemi con P, T costanti, utilizzando le relazioni per l'energia libera di Gibbs.
Nei sistemi T, V invece e' piu' conveniente usare Helmholtz, per cui l'equilibrio si avra' a:

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} = 0 \text{ (ossia quando si minimizza)}$$

$$A = \sum_i N_i \bar{a}_i \quad \text{con} \quad \bar{a}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j \neq i}$$

Si ha che $\bar{a}_i = \bar{g}_i = \bar{\mu}_i$, ossia il procedimento e' analogo a quanto fatto con g.

$$\sum_i N_i \mu_i \longrightarrow \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = K_{eq} \text{ (non cambia no sega)}$$

▼ Ovviamente nelle attivita' bisogna tenere di conto che P non e' costante ma varia in funzione di ξ .

CONDIZIONI EVOLUTIVE DI REAZIONE

- $\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} > K_{eq} \longrightarrow$ VERSO I PRODOTTI ($\xi < 0$)
- $\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} < K_{eq} \longrightarrow$ VERSO I REAGENTI ($\xi > 0$)

PRINCIPI DI PRODUTTIVITA'

Consideriamo un reattore chimico alimentato da un certo n° di mol di reagenti No a T, P costanti.
Il grado di avanzamento di equilibrio mi

T, P, No

da un limite termodinamico a cio' che

posso ottenere, ossia un limite di produttivita'.

Come varia ξ_{eq} ? Osserviamo le variabili in gioco singolarmente:

$$\left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P, \underline{N_0}}$$

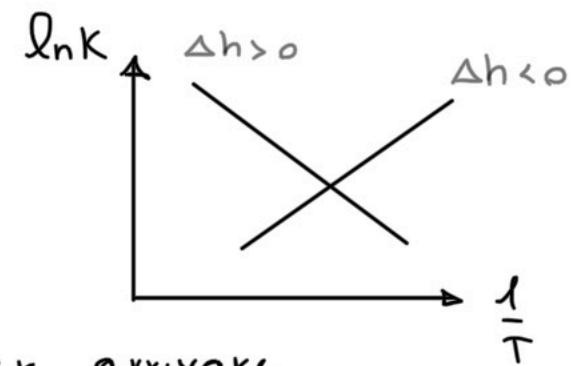
$$\left(\frac{d\xi}{dP} \right)_{T, \underline{N_0}}$$

$$\left(\frac{d\xi}{dN_{i,0}} \right)_{T, P, N_{j,0}}$$

TEMPERATURA

Se vario T , allora la K_{eq} varia secondo la Vant' Hoff:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_1)} = - \frac{\Delta r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Ma io voglio che il sistema si muova per arrivare all'equilibrio, quindi si ha:

$$\pi a_i^v = K_{eq}(T)$$



se $K_{eq} \uparrow$ allora $\xi_{eq} \uparrow$

DIMOSTRAZIONE (MATEMATICA)

Consideriamo un sistema in condizioni $T, P, \underline{N_o}$ si ha che il sistema ha ξ_{eq} e $\Delta G = 0$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}(T, P, \underline{N_o}) = 0$$

Ora aumento di un po' la T , le condizioni del sistema saranno all'equilibrio:

$$T + dT, P, \underline{N_o} \text{ e } \xi + d\xi$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}(T + dT, P, \underline{N_o}, \xi + d\xi) = 0$$

Espando G con Taylor (considero $G(T, \xi)$, tanto le altre condizioni sono invariate)

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi}(T + dT, \xi + d\xi) &= \frac{\partial G}{\partial \xi}(T, \xi) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{\xi, T} \right) d\xi + \\ &+ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T, \xi} \right) dT + \dots \end{aligned}$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{T, \xi} \right) d\xi + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T, \xi} \right) dT$$

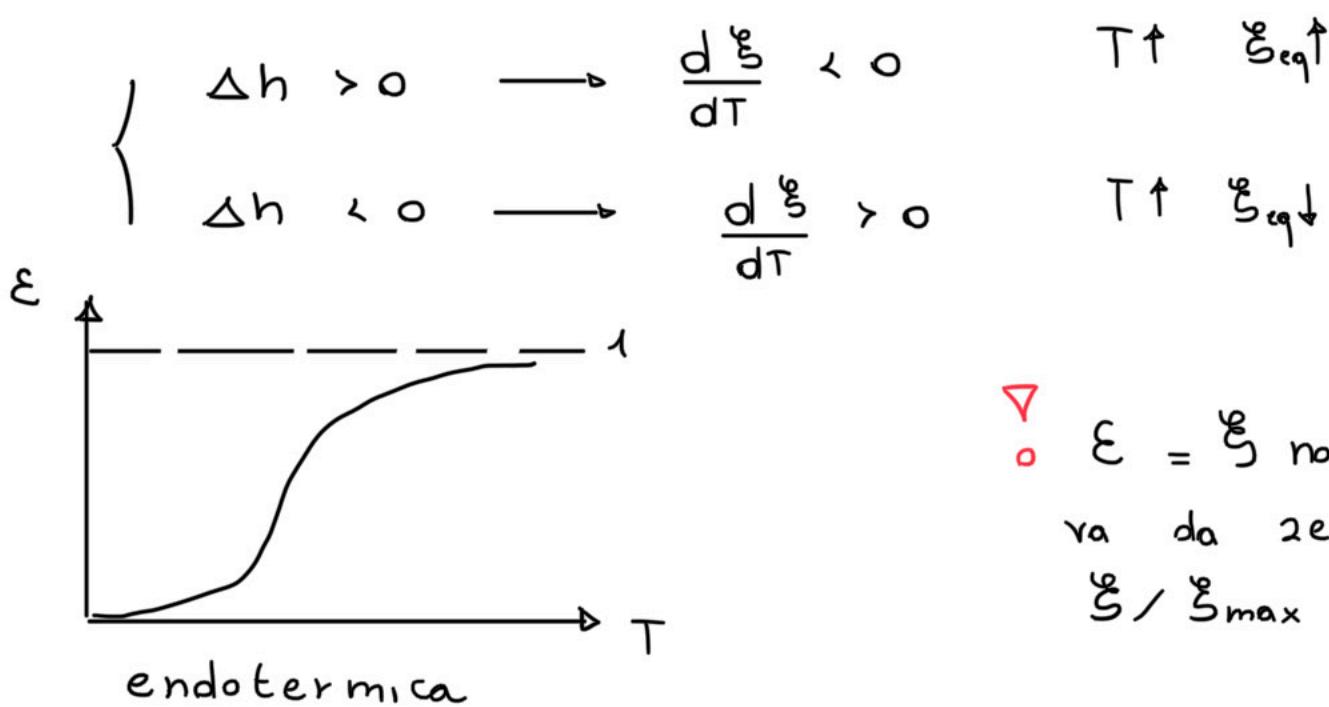
$$\frac{d \xi}{dT} = - \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)}{\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}}$$

Studio il segno della funzione (ossia della derivata):

$$\frac{d \xi}{dT} = - \frac{\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)}{\oplus} \quad \text{ma} \quad \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P, N_o, \xi} = -S$$

$$\frac{d \xi}{dT} = - \frac{\frac{\partial}{\partial \xi} (-S)}{\oplus} \quad \text{ma} \quad dS \Big|_P = \frac{dQ_p}{T} = \frac{dH}{T}$$

$$\frac{d \xi}{dT} \approx \frac{\Delta_r h^\circ}{\oplus} \rightarrow \text{Stesso segno di } \Delta_r h^\circ$$



▽ $\xi = \xi_{eq}$ normalizzato, ossia
va da zero a 1, ossia
 ξ / ξ_{max}

PRESSIONE

Consideriamo le attivita' di componenti qualsiasi e calcoliamo la K_{eq} (ossia considero il sistema all'equilibrio)

$$a_i = \hat{\varphi}_i \hat{x}_i \hat{P} (\text{GAS})$$

$$a_i = \gamma_i x_i (\text{LIQUIDO})$$

$$\prod_i a_i^{v_i} = K_{eq}$$

Scriro α come un generico fattore di correzione che tiene conto di tutti i fattori:

$$\alpha \overline{P} (\gamma_i)^{v_i} \overline{P}^{\sum v_i} = K_{eq}$$

$$\text{ma } \overline{P} \tilde{P}^{v_i} = \tilde{P}^{\sum v_i} = \tilde{P}^{v_{gas}}$$

$$\nabla_Q \quad V_G = \sum v_i (\text{GAS}) \\ Q_Y = \prod_i (\gamma_i)^{v_i}$$

$$\alpha \cdot Q_Y \cdot \tilde{P}^{v_G} = K_{eq}$$

$$\overline{P} \frac{\gamma_{(\text{PROD})}^{v_i}}{\gamma_{(\text{REAG})}^{v_i}} = K_{eq} / \tilde{P}^{v_G}$$

Cio' significa che se si aumenta la pressione:

$$\tilde{P} \uparrow \frac{K_{eq} \downarrow}{P} \Rightarrow \xi \downarrow \text{ per } \Delta_r V > 0 \text{ (VERSO REAGENTI)}$$

$$\tilde{P} \uparrow \frac{K_{eq} \uparrow}{P} \Rightarrow \xi \uparrow \text{ per } \Delta_r V < 0 \text{ (VERSO PRODOTTI)}$$

∇ Dimostrazione matematica analoga a prima, ma varia P.

QUANTITA' DI MOLI

Consideriamo un aumento delle molte di un componente, in modo da avere nuove condizioni:

$$T, P, N_{i,0}, N_{i,0} + dN_i, \xi + d\xi$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} (N_{i,0} + dN_i, \xi + d\xi) = \frac{\partial G}{\partial \xi} (N_{i,0}, \xi) + \frac{\partial}{\partial N_{i,0}} \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P,\dots} dN_{i,0} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial \xi} \left. \frac{\partial G}{\partial N_{i,0}} \right|_{T,P,N_{i,0}+dN_i} d\xi = 0$$

$$\frac{d\xi}{dN_{i,0}} = - \frac{\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial N_{i,0}} \right)}{\oplus} \sim - \frac{\partial \mu_i (x_i)}{\partial \xi}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \alpha_i$$

$$x_i = \frac{N_{i,0}}{N_{\text{tot}}} = N_{i,0} + \frac{N_{i,0} + v_i \xi}{N_{\text{tot}}}$$

PRODOTTO ($v_i > 0$)

$$N_i \uparrow \quad \xi \downarrow$$

REAGENTE ($v_i < 0$)

$$N_i \uparrow \quad \xi \uparrow$$

INERTE ($v_i = 0$)

$$\text{se cambia } x_i \rightarrow N_i \uparrow P_i \downarrow$$

PURO

$$\Delta \xi = 0$$

$$\text{se non cambia } x_i \rightarrow \Delta \xi = 0$$

LEGGE DI HESS

Sia una reazione, che puo' essere scritta come combinazione lineare di altre reazioni:

$$R = \sum_k \alpha_k R_k \quad \text{con } \alpha_k = \text{coefficienti di combinazione}$$

allora si ha che l'entalpia (ma anche S° e Δg°) e':

$$\Delta_r h^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r h^\circ_k$$

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r g^\circ_k$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_k \alpha_k S_k^\circ$$

Dimostrazione:

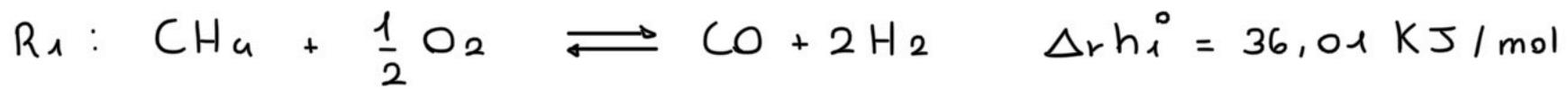
Una generica reazione si puo' scrivere come:

$$R = \sum_i v_i A_i = \sum_k \alpha_k \left(\sum_i v_{i,k} A_i \right)$$

$$\Delta_r h^\circ = \sum_i v_i \Delta_r h^\circ_{f,i} = \sum_k \alpha_k \left(\underbrace{\sum_i v_{i,k} \cdot \Delta_r h^\circ_{f,i}}_{\Delta r h^\circ_k} \right)$$

$$\Delta_r h^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r h^\circ_k$$

Esempio: Sia data la reazione R: $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, trovare $\Delta r h^\circ$ a partire dalle reazioni:



$$\text{Nota che } R = R_3 - R_1 + R_2$$

$$\Delta r h^\circ = \Delta r h_3^\circ - \Delta r h_1^\circ + \Delta r h_2^\circ = -30,85 \text{ kJ/mol}$$

COROLARIO DI HESS

Osserviamo che $\Delta r g^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta r g^\circ_k$ e $\Delta r g^\circ_k = -RT \ln K_{eq}$

$$-RT \ln K_{eq} = -RT \sum_k \alpha_k \ln K_{eq_k}$$

$$\ln K_{eq} = \sum_k \alpha_k \ln K_{eq_k}$$

$$K_{eq} = \prod_k (K_{eq_k})^{\alpha_k}$$

REAZIONI DI UN COMPONENTE

Quando si vanno a valutare le $\Delta r h^\circ$ è importante considerare che si possono usare sia le entalpie di formazione che quelle di **combustione** (molto più semplici da trovare sperimentalmente):

FORMAZIONE

Elementi puri \longrightarrow Componente i

$$\Delta r h^\circ f,i$$

COMBUSTIONE

Sono del tipo:



$$\Delta r h^\circ c,i$$

$$\Delta r h^\circ = \sum_i \nu_i \Delta r h^\circ c,i$$

SISTEMI DI PIU' REAZIONI

Consideriamo un reattore in cui avvengono più reazioni, ciò significa che ho più gradi di avanzamento. Chiamiamo r il n° totale di reazioni:

$$N_i = N_{i,0} + \sum_{k=1}^r \xi_k \cdot v_{i,k}$$

Cerchiamo le condizioni di equilibrio a partire da G :

$G(\xi_1, \dots, \xi_r)$ si minimizza (contemporaneamente) in tutte le reazioni:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_k} = 0 \quad (\text{cioè si ha quando } \prod_i a_i^{v_{i,k}} = K_{eq,k}) \text{ con } k = 1, \dots, r$$

Si imposta perciò il sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \prod_i a_i^{v_{i,1}} = K_{eq,1} \\ \vdots \\ \prod_i a_i^{v_{i,r}} = K_{eq,r} \end{array} \right.$$

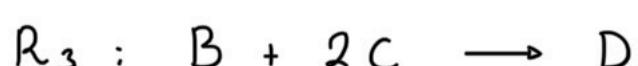
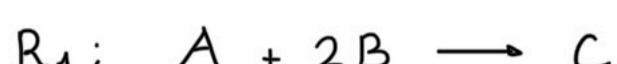
REGOLA DELLE FASI IN MULTIREAZIONE

Sia un sistema Termodinamico, con T, P costanti, C componenti e F fasi, in cui avvengono r reazioni INDIPENDENTI.

$$V = C + 2 - F - r$$

ESEMPIO: Come determinare le reazioni linearmente indipendenti.

Supponiamo di avere un reattore in cui potrebbero avvenire le seguenti reazioni:



Le metto in una matrice e faccio il rango ($rK(M)$)

$$\left| \begin{array}{cccc} -1 & -2 & 1 & 0 \\ -2 & -2 & 3 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 1 \\ -1 & -1 & 3 & -3 \\ -2 & 0 & 7 & -2 \end{array} \right| \xrightarrow[\text{GAUSS}]{} \left| \begin{array}{cccc} -1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right|$$

$rK(M) = 3 \rightarrow$ Ho 3 reazioni indipendenti.

Esercizio:

Sia data la reazione: $A(s) + 2B(g) \rightarrow C(g)$

1. Se $P = 10 \text{ bar}$, $\xi = ?$ 10 mol 3 mol 0

	B	C	Σ
N_i	-2	+1	-1
$N_{i,0}$	3	0	3
N_i	$3 - 2\xi$	ξ	$3 - \xi$
x_i	$\frac{3 - 2\xi}{3 - \xi}$	$\frac{\xi}{3 - \xi}$	1

$$a_B = \hat{\psi}_B x_B \tilde{P} \sim x_B \tilde{P}$$

$$a_C \sim x_C \tilde{P}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{x_C P}{(x_B P)^2} = \frac{\xi / 3 - \xi}{(3 - 2\xi / 3 - \xi)^2 P}$$

$$K_{\text{eq}} (3 - 2\xi)^2 = \xi (3 - \xi) = \dots$$

$$1.4\xi^2 - 4.2\xi + 0.9 = 0$$

$$\xi_1 = 0.2323 \text{ mol}$$

2. Si raddoppia ξ , quanto è P_2 ?

$$K_{\text{eq}} = \frac{\xi_2}{P (3 - 2\xi_2)^2} \quad \text{con } \xi_2 = 2\xi_1$$

$$P_2 = \frac{\frac{6}{5} (3 - \frac{6}{5})}{(3 - 2 \frac{6}{5})^2 K_{eq}} = 27,5 \text{ bar}$$

3. Metto un inerte gassoso, come varrà ξ ?

Un inerte provoca $P \downarrow$, in questo caso si ha $\Delta V_g < 0$, per cui va verso sx e $\Delta S < 0$