

# Equilibrio Chimico

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

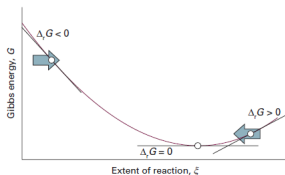
# Outline

- 1 Costante di equilibrio termodinamica
- 2 Dipendenza di  $K$  da pressione e temperatura
- 3 Equilibri in fase liquida

- 1 Costante di equilibrio termodinamica
- 2 Dipendenza di  $K$  da pressione e temperatura
- 3 Equilibri in fase liquida

# Costante termodinamica di equilibrio

## Considerazioni preliminari



- tutte le reazioni sono **reversibili**
  - all'equilibrio sia R che P sono presenti
  - all'equilibrio  $(dG)_{T,p} = 0$
- Grado di avanzamento della reazione  $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$ 
  - $n_{i,0}$ : moli iniziali della specie  $i$
  - $n_i$ : moli della specie  $i$  presenti a  $\xi$
  - $\nu_i$  coefficiente stechiometrico con segno

# Costante termodinamica di equilibrio

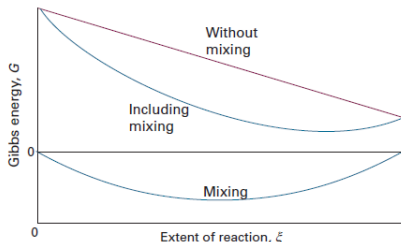
Reazioni tra fasi pure in condizioni standard



	NaOH	CO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
Iniziali	1	1	0
Eq.	1-ξ	1-ξ	ξ

- $$G = (1-\xi)G_{\text{NaOH}}^0 + (1-\xi)G_{\text{CO}_2}^0 + \xi G_{\text{NaHCO}_3}^0 = G_{\text{NaOH}}^0 + G_{\text{CO}_2}^0 + \xi \Delta_r G^0$$

- $$\Delta_r G^0 = G_{\text{NaHCO}_3}^0 - G_{\text{NaOH}}^0 - G_{\text{CO}_2}^0 = -77.2 \text{ kJ/mol}$$
- Minimo** per  $0 < \xi < 1$  dovuto a  $\Delta_{\text{mix}} G$



# Costante termodinamica di equilibrio

## Quoziente di reazione

generica reazione  $aA+bB+\dots \rightleftharpoons pP+qQ+\dots$

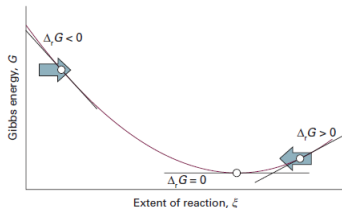
- $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$  ( $T, p$  costanti)
- $dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi$ 
  - $dn_i = \nu_i d\xi$
- $\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 
  - $\Delta_r G$ : **potenziale di reazione**
  - $\Delta_r G > 0$ : reazione **endoergonica**
  - $\Delta_r G < 0$ : reazione **esoergonica**
- $\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$ 
  - $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
  - $\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0$ : **potenziale standard** di reazione
  - $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$  **quoziente** di reazione

# Costante termodinamica di equilibrio

## Quoziente di reazione

Esempio: n-butano(g) (A)  $\rightleftharpoons$  isobutano(g) (B)

- $G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$  ( $T, p$  costanti)
- $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_B - \mu_A)d\xi$
- $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G = (\mu_B - \mu_A)$ 
  - $\Delta_r G > 0 \implies \mu_B > \mu_A$ : conversione di B in A
  - $\Delta_r G < 0 \implies \mu_B < \mu_A$ : conversione di A in B
  - $\Delta_r G = 0 \implies \mu_B = \mu_A$ : **equilibrio**

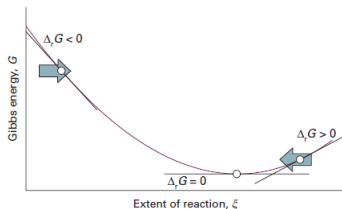


# Costante termodinamica di equilibrio

## Quoziente di reazione

Esempio: n-butano(g) (A)  $\rightleftharpoons$  isobutano(g) (B)

- $\mu_{A(B)} = \mu_{A(B)}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{A(B)}}{p^0} \right)$  (assunti gas ideali)
- $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\mu_B^0 - \mu_A^0) + RT \ln \left( \frac{p_B}{p_A} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
- $Q = \frac{p_B}{p_A}$





# Costante termodinamica di equilibrio

## Costante di equilibrio termodinamica

generica reazione  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons pP + qQ + \dots$

- All'equilibrio:  $\Delta_r G = 0$  ( $T, p$  costanti)
- $\Delta_r G^0 = -RT \ln Q_{eq} = -RT \ln K$ 
  - $K$ : costante di equilibrio **termodinamica** (adimensionale)
- $K = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$
- $K$  è ottenuta da  $\Delta_r G^0$
- $\Delta_r G^0$  dipende dagli **stati standard** a cui si riferiscono i potenziali chimici di reagenti/prodotti
- Per reazioni in fase gassosa  $\Delta_r G^0$  dipende solo da  $T$ 
  - stato standard: gas puro alla  $p^0 = 1.00\text{bar}$

# Costante termodinamica di equilibrio

## Costante di equilibrio termodinamica

esempio:  $2\text{H}_2\text{S}(\text{g})+3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- $$Q = \frac{a_{\text{SO}_2}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2\text{S}}^2 a_{\text{O}_2}^3} = \frac{f_{\text{SO}_2}^2 f_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f_{\text{H}_2\text{S}}^2 f_{\text{O}_2}^3} p^0$$

- per gas  $a_i = \frac{f_i}{p^0}$

- I valori di  $Q$  e  $K$  dipendono dalla **stechiometria** della reazione

esempio:  $4\text{NH}_3(\text{g})+5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- $$Q = \frac{a_{\text{NO}}^4 a_{\text{H}_2\text{O}}^6}{a_{\text{NH}_3}^4 a_{\text{O}_2}^5} = \frac{f_{\text{NO}}^4 f_{\text{H}_2\text{O}}^6}{f_{\text{NH}_3}^4 f_{\text{O}_2}^5} \frac{1}{p^0}$$

# Costante termodinamica di equilibrio

## Relazioni con le costanti di equilibrio pratiche

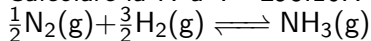
- $a_i = \gamma_i x_i \implies K = \prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} = K_\gamma K_x$ 
  - stato standard: sostanza pura alla  $p^0 = 1.00\text{bar}$
- $a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{m_i}{m^0}\right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{m_i}{m^0}\right)^{\nu_i} = K_\gamma K_m$ 
  - $m^0 = 1.00\text{m}$
- $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{c_i}{c^0}\right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0}\right)^{\nu_i} = K_\gamma K_c$ 
  - $c^0 = 1.00\text{M}$
- In fase gassosa
  - $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} = K_\gamma K_p$ 
    - $\gamma_i$ : coefficiente di fugacità
  - $K$  è sempre **adimensionale**

# Costante termodinamica di equilibrio

## Costante di equilibrio termodinamica

### Esempio

- Calcolare la  $K$  a  $T=298.16\text{K}$  per la reazione in fase gassosa:



- $$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0[\text{NH}_3(\text{g})] - \frac{1}{2}\Delta_f G^0[\text{N}_2(\text{g})] - \frac{3}{2}\Delta_f G^0[\text{H}_2(\text{g})] =$$

$$\Delta_f G^0[\text{NH}_3(\text{g})] = -16.5\text{kJ/mol}$$

- $$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{-16.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times 298.16 \text{ K}} = 6.66 \implies K = 7.8 \times 10^2$$

- 1 Costante di equilibrio termodinamica
- 2 Dipendenza di  $K$  da pressione e temperatura**
- 3 Equilibri in fase liquida

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

- Per reazioni in fase **gassosa**:  $\left(\frac{\partial K}{\partial p_t}\right)_T = 0$ 
  - stato standard si riferisce a  $p = p^0 = 1.00\text{bar}$
  - la composizione all' equilibrio **dipende** da  $p_t$
- Per reazioni in fase **liquida**  $\left(\frac{\partial K}{\partial p_t}\right)_T \sim 0$ 
  - a  $p_t$  ordinarie

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

dipendenza della composizione di equilibrio da  $p_t$

- Per la reazione in fase gassosa:  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$
Inizio	n	0
Eq.	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$
$(x_i)_{eq}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
$(p_i)_{eq}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} p_t$

- $$K = \frac{\gamma_{\text{NO}_2}^2 \left( \frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0} \right)^2}{\gamma_{\text{N}_2\text{O}_4} \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^0}} \sim \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \frac{1}{p^0} = K_p = \left( \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \frac{p_t}{p^0} = K_y \left( \frac{p_t}{p^0} \right)$$

- la composizione all'equilibrio **dipende** da  $p_t$  in accordo al principio di **Le Chatelier**:

- $\alpha_{eq} = \sqrt{\frac{K_p}{4 \left( \frac{p_t}{p^0} \right) + K_p}}$
- $\lim_{p_t \rightarrow \infty} \alpha_{eq} = 0$
- $\lim_{p_t \rightarrow 0} \alpha_{eq} = 1$
- $\alpha$ : grado di dissociazione

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

dipendenza della composizione di equilibrio da  $p_t$

- Da misure sperimentali  $\alpha_{eq} = 0.17 = \frac{1}{6}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $p_t = 1.00\text{bar}$
- $K_p = \frac{4\left(\frac{1}{6}\right)^2}{1-\left(\frac{1}{6}\right)^2} \times \left(\frac{1.00\text{bar}}{1.00\text{bar}}\right) = 0.1143 \implies \Delta_r G^0 = 5.37 \text{ kJ/mol}$
- A  $p_t = 0.100\text{bar}$ ,  $\alpha_{eq} = 0.47$  (a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- A  $p_t = 10.0\text{bar}$ ,  $\alpha_{eq} = 0.05$  (a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Da dati di  $\Delta_f G^0$  si ottiene  $\Delta_r G^0 = 5.39 \text{ kJ/mol}$ 
  - buon accordo teoria/exp: il comportamento dei gas è essenzialmente ideale



# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

reazioni in fase gassosa tra gas perfetti

- $K = K_p = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (K_\gamma = 1)$
- $K_p = \prod_i \left( y_i \frac{p_t}{p^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i (y_i)^{\nu_i} \left( \frac{p_t}{p^0} \right)^\nu = K_y \left( \frac{p_t}{p^0} \right)^\nu$ 
  - $\nu = \sum_i \nu_i$
- $\left( \frac{\partial K_p}{\partial p_t} \right)_T = 0$
- $\frac{p_t}{K_y} \left( \frac{\partial K_y}{\partial p_t} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln K_y}{\partial \ln p_t} \right)_T = -\nu$ 
  - $\nu < 0 \implies K$   **aumenta**  all'aumentare di  $p_t$
  - $\nu > 0 \implies K$   **diminuisce**  all'aumentare di  $p_t$
  - $\nu = 0 \implies K$   **indipendente**  da  $p_t$

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

reazioni in fase gassosa tra gas reali

- $a_i = \gamma_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right) = \gamma_i y_i \left( \frac{p_t}{p^0} \right)$
- $K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \left( \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right) \underbrace{\left( \prod_i y_i^{\nu_i} \right)}_{K_p} \left( \frac{p_t}{p^0} \right)^\nu = K_\gamma K_p$
- $\left( \frac{\partial K}{\partial p_t} \right)_T = \left( \frac{\partial K_\gamma}{\partial p_t} \right)_T K_p + K_\gamma \left( \frac{\partial K_p}{\partial p_t} \right)_T = 0$
- $\left( \frac{\partial \ln K_\gamma}{\partial p_t} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial p_t} \right)_T$
- Il prodotto  $K_\gamma K_p$  non dipende da  $p_t$

# Dipendenza di $K$ da pressione e temperatura

## Dipendenza della $K$ dalla pressione

verifica della dipendenza di  $K$  da  $p_t$  per la reazione  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

- Larson e Dodge hanno studiato la sintesi di  $\text{NH}_3$  ad alte pressioni. A  $450\text{ }^\circ\text{C}$  la % mol all'equilibrio partendo da una miscela stechiometrica di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  a varie  $p$  è riportata in tabella:

$p$ (atm)	10	30	50	100	300	600	1000
% $\text{NH}_3$ (mol)	2.04	5.80	9.17	16.3	35.8	53.7	69.7

- Posto  $\alpha$  grado di dissociazione:

	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$
Inizio (mol)	0.5	1.5	0.0
Eq.(mol)	$0.5(1 - \alpha)$	$1.5(1 - \alpha)$	$\alpha$

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

verifica della dipendenza di K da  $p_t$  per la reazione  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

- $$K_p = \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} y_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{p^0}{p_t} \right) = K_y \left( \frac{p^0}{p_t} \right)$$
- $$n_t = 0.5(1 - \alpha) + 1.5(1 - \alpha) + \alpha = 2.0 - \alpha$$
- $$K_y = \frac{\frac{\alpha}{2 - \alpha}}{\left[ \frac{0.5(1 - \alpha)}{2 - \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1.5(1 - \alpha)}{2 - \alpha} \right]^{\frac{3}{2}}}$$
- A  $p_t = 10.0 \text{ atm}$ ,  
 $\alpha = 0.204 \implies K_y = 6.4 \times 10^{-2} \implies K_p = 6.4 \times 10^{-3}$

$p \text{ (atm)}$	10	30	50	100	300	600	1000
$K_p \times 10^3$	6.4	6.7	6.9	7.2	8.9	12.8	23.2

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

verifica della dipendenza di K da  $p_t$  per la reazione  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

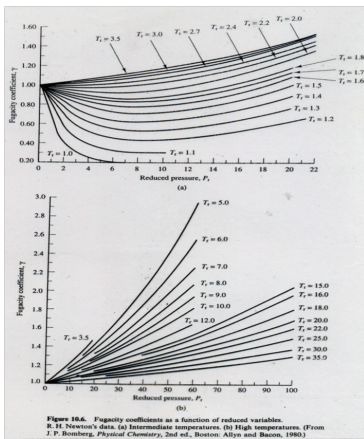
- $K_\gamma$  non può essere approssimata a  $K_\gamma \sim 1$
- Si assume (per mix. all'equilibrio) la relazione approssimata di **Lewis-Randall**: il  $\gamma_i$  del componente  $i$ -esimo della mix. alla temperatura T e alla pressione parziale  $p_i$  è eguale al  $\gamma_i$  della specie  $i$ -esima **pura** alla stessa T ed alla pressione  $p_t$  della mix:
  - $\gamma_i(T, p_i) = \gamma_i^*(T, p_t)$

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$T_c$ (K)	126.0	33.2	406
$p_c$ (atm)	33.6	12.8	111.6

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

verifica della dipendenza di K da  $p_t$  per la reazione  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$



# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla pressione

verifica della dipendenza di K da  $p_t$  per la reazione  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

- A  $T=450\text{ }^\circ\text{C}$  e  $p_t=300\text{ atm}$ :

	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$
$T_r$	5.73	17.53	1.78
$p_r$	8.94	14.4	2.69
$\gamma$	1.14	1.09	0.91

- $K = K_p K_\gamma = 8.9 \times 10^{-3} \frac{0.91}{(1.14)^{\frac{1}{2}} (1.09)^{\frac{3}{2}}} = 6.7 \times 10^{-3}$

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla temperatura

### equazione di van't Hoff

- $\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$
- $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ 
  - punto stazionario (max. o min. K) alla T per la quale  $\Delta_r H^0 = 0$
- $\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$
- $\int d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \int d\left(\frac{1}{T}\right) + c$
- $\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + c$  (se  $\Delta_r H^0$  indipendente da T)
- Retta con pendenza  $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$  in un grafico  $\ln K$  vs  $\frac{1}{T}$ :
  - K **diminuisce** all'aumentare di T per reazioni **esotermiche**
  - K **aumenta** all'aumentare di T per reazioni **endotermiche**
- Metodo non calorimetrico per determinare  $\Delta_r H^0$



# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla temperatura

valori di K a varie T

- $\int_{\ln K(T_1)}^{\ln K(T_2)} d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} d \left( \frac{1}{T} \right)$ 
  - Se  $\Delta_r H^0$  costante per  $\Delta T = T_2 - T_1$
- $\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

esempio

- Per la sintesi di  $\text{NH}_3$  a  $T=25^\circ\text{C}$   $K=778$ . Sapendo che a questa  $T$   $\Delta_r H^0=-46.1$  kJ/mol, determinare K alle  $T=125^\circ\text{C}$  e  $T=-75^\circ\text{C}$
- posto  $T_1=25^\circ\text{C}=298.15\text{K}$  e  $T_2=125^\circ\text{C}$ :
  - $\ln K(T_2) = \ln(778) - \frac{-46.1 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left[ \frac{1}{(273.15+125)\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right] = 1.9857$
  - $\implies K=7.28$
  - a  $T=-75^\circ\text{C}$ ,  $K = 9.32 \times 10^6$

# Dipendenza di $K$ da pressione e temperatura

## Dipendenza della $K$ dalla temperatura

esempio:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

- Calcolare il grado di dissociazione,  $\alpha$ , a  $T = 500\text{K}$  e alle pressioni  $p$  di 1 atm e 5 atm dai seguenti dati termodinamici a  $T = 298.15\text{K}$ :

	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{PCl}_5(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ (kcal/mol)	0.0	-73.22	-95.35
$\Delta_f G^0$ (kcal/mol)	0.0	-68.42	-77.59

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla temperatura

esempio:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

● A  $T=298.15\text{K}$ :

$$\bullet \Delta_r G^0 = \Delta_f G^0[\text{PCl}_3(\text{g})] - \Delta_f G^0[\text{PCl}_5(\text{g})] = -68.42 - (-77.59) = 9.17 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

● A  $T=298.15\text{K}$ :

$$\bullet \Delta_r H^0 = \Delta_f H^0[\text{PCl}_3(\text{g})] - \Delta_f H^0[\text{PCl}_5(\text{g})] = -73.22 - (-95.35) = 22.130 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

● A  $T=298.15\text{K}$ :

$$\bullet \ln K_1 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{9.17 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.98 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}} \times 298\text{K}} = -15.541$$

● A  $T = 500\text{K}$ :

$$\bullet \ln K = -15.541 - \frac{22.130 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.98 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}} \left( \frac{1}{500\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right) = -0.38868$$

$$\implies K = 0.678$$

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della K dalla temperatura

esempio:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{PCl}_5(\text{g})$
inizio (mol)	0.0	0.0	1.0
eq. (mol)	$\alpha$	$\alpha$	$1.0 - \alpha$
$y_i$	$\frac{\alpha}{1.0 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1.0 + \alpha}$	$\frac{1.0 - \alpha}{1.0 + \alpha}$

- $K_p = \frac{y_{\text{Cl}_2} y_{\text{PCl}_3}}{y_{\text{PCl}_5}} \left( \frac{p_t}{p^0} \right) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \left( \frac{p_t}{p^0} \right)$
- $\alpha_{eq} = \sqrt{\frac{K_p}{\left( \frac{p_t}{p^0} \right) + K_p}}$
- Alla  $p_t = 1 \text{ atm}$ ,  $\alpha_{eq} = 0.63316$ ,
- Alla  $p_t = 5 \text{ atm}$ ,  $\alpha_{eq} = 0.34356$

# Dipendenza di $K$ da pressione e temperatura

## Dipendenza della $K$ dalla temperatura

espressione accurata di  $K$  a varie  $T$

- Per grandi  $\Delta T$  non possiamo usare l'espressione a 2 punti
- Conoscendo  $\Delta H^0(T = T_1)$  si risale a  $\Delta H^0$  a tutte le  $T$ 
  - dipendenza di  $C_p(\nu)$  da  $T$ :  $C_p = a + bT + cT^2$
- $\Delta C_p = C_p(\text{prod.}) - C_p(\text{reag.}) = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ 
  - $\Delta a = \sum_i \nu_i a(i)$ ;  $\Delta b = \sum_i \nu_i b(i)$ ;  $\Delta c = \sum_i \nu_i c(i)$
- $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta C_p$
- $\int d\Delta_r H^0 = \int \Delta C_p dT + A$ 
  - $A$ : costante di integrazione
- $\Delta_r H^0(T) = \Delta a(T - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_1^3) + \Delta_r H^0(T_1)$

# Dipendenza di $K$ da pressione e temperatura

## Dipendenza della $K$ dalla temperatura

espressione accurata di  $K$  a varie  $T$

- $\frac{d}{dT} \ln K = \frac{1}{R} \left( \frac{A}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{3} T \right)$  (Eq. di van't Hoff)
- $\int d \ln K = \frac{1}{R} \int \left( \frac{A}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{3} T \right) dT + C$
- $R \ln K = -\frac{A}{T} + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 + C$ 
  - $A, C$  : costanti di integrazione
  - $A$  contrib.  $T$ -indipendente a  $\Delta_r H^0$
  - $C$  contrib.  $T$ -indipendente a  $K$
- $R \ln K - \left[ \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 \right] = c - \frac{A}{T} = \Sigma$ 
  - retta di pendenza  $-A$  e intercetta  $c$  in un grafico  $\Sigma$  vs  $\frac{1}{T}$
  - recuperate le costanti  $A$  e  $C$  si può calcolare  $K$  per ogni  $T$

# Dipendenza di K da pressione e temperatura

## Dipendenza della $K$ dalla temperatura



- Derivare una espressione generale per la costante termodinamica di equilibrio in funzione della  $T$  da dati termodinamici a  $T = 298.15\text{K}$  e dai dati per le costanti  $a$ ,  $b$  e  $c$  che esprimono la variazione con la  $T$  delle  $C_p$  ( $C_p = a + bT + cT^2$ ):

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ (kcal/mol)	0.0	0.0	-11.04
$\Delta_f G^0$ (kcal/mol)	0.0	0.0	-3.98
$a$	6.30	6.88	5.92
$b \times 10^3$	0.0	0.066	8.96
$c \times 10^6$	-0.34	0.28	-1.76

- 1 Costante di equilibrio termodinamica
- 2 Dipendenza di  $K$  da pressione e temperatura
- 3 Equilibri in fase liquida**



# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio

- In generale  $\mu_i = \mu_i(p, T, comp.)$
- $\Delta_r G^0$  **dipende** dalla scelta dello stato standard:
- $a_i = \gamma_i x_i \implies K = K_\gamma K_x$ 
  - stato standard: sostanza pura alla  $p^0 = 1.00\text{bar}$
- $a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \implies K = K_\gamma K_m$ 
  - stato standard alla conc.  $m^0 = 1.00\text{m}$
- $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \implies K = K_\gamma K_c$ 
  - stato standard alla conc.  $c^0 = 1.00\text{M}$

# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio



- Calcolare la  $K$  dai seguenti dati termodinamici a  $T=298.15\text{K}$  :

	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$\Delta_f G^0(\text{kJ/mol})$	-16.83	-394.30	-203.84	-237.19
stato standard	gas puro a $p^0$	gas puro a $p^0$	soln a $m^0$	pura a $p^0$

- $\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln \frac{f_{\text{NH}_3}}{p^0}$
- $\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \frac{f_{\text{CO}_2}}{p^0}$
- $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}$
- $\mu_{\text{urea}} = \mu_{\text{urea}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{urea}} \frac{m_{\text{urea}}}{m^0}$

# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio



- $\Delta_r G^0 = \mu_{\text{urea}}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{CO}_2}^0 = -13.39 \text{ kJ}$

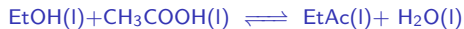
- $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 222$

- $K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{urea}}}{a_{\text{NH}_3}^2 a_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{urea}} \frac{m_{\text{urea}}}{m^0} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\frac{f_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2 \frac{f_{\text{CO}_2}}{p^0}}$

- costante di equilibrio **mista**
- in certi casi è conveniente usare come stati standard i liquidi puri alla  $p_t = p^0$

# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio

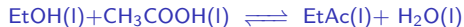


- Determinare il numero di moli di EtAc che si ottengono alla  $T = 25^\circ\text{C}$  facendo reagire 1 mol di EtOH con 1 mol di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Calcolare lo stesso numero a  $T = 200^\circ\text{C}$ . Si utilizzino i seguenti dati termodinamici alla  $T = 25^\circ\text{C}$ :

	EtOH(l)	CH <sub>3</sub> COOH(l)	EtAc(l)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)	-168.7	-395.4	-324.7	-237.2
$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	-270.7	-490.4	-467.8	-285.8

# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio



- $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0[\text{EtAc(l)}] + \Delta_f G^0[\text{H}_2\text{O(l)}] - \Delta_f G^0[\text{EtOH(l)}] - \Delta_f G^0[\text{AcH(l)}]$

- $\implies \Delta_r G^0 = 1.7 \text{ kJ}$

- Allo stesso modo:  $\Delta_r H^0 = 7.5 \text{ kJ}$

- A  $T = 25^\circ\text{C}$ :

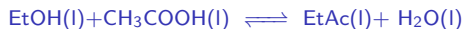
- $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left[-\left(\frac{1.7 \times 10^3 \text{ J}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times 298.15 \text{ K}}\right)\right] = 0.51$

- A  $T = 200^\circ\text{C}$ :

- $\ln K = \ln 0.51 - \frac{7.5 \times 10^3 \text{ J}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left(\frac{1}{473.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}}\right) = 1.56 \implies K = 4.76$

# Equilibri in soluzione liquida

## Espressioni delle costanti di equilibrio



	EtOH(l)	CH <sub>3</sub> COOH(l)	EtAc(l)	H <sub>2</sub> O(l)	<i>n<sub>t</sub></i>
Inizio (mol)	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0
eq. (mol)	1.0- $\alpha$	1- $\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	2.0
<i>x<sub>i</sub></i>	$\frac{1-\alpha}{2}$	$\frac{1-\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	

- $K \sim K_x = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \implies \alpha_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$
- A T=25 °C,  $\alpha_{eq} = 0.42$
- A T=200 °C,  $\alpha_{eq} = 0.55$