

Equilibrio Chimico

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

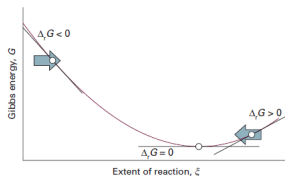
Outline

- 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 ξ
 - ν_i coefficiente stechiometrico con segno

Costante termodinamica di equilibrio

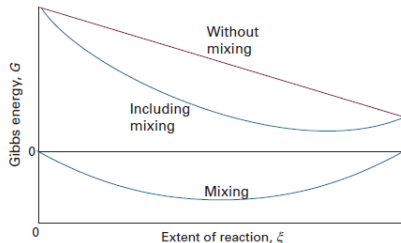
Reazioni tra fasi pure in condizioni standard



	NaOH	CO ₂	NaHCO ₃
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 $aA+bB+\dots \rightleftharpoons pP+qQ+\dots$

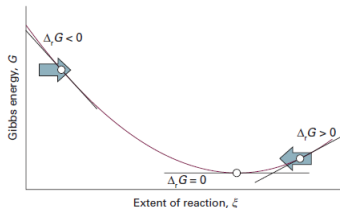
- $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$ (T, p costanti)
- $dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi$
 - $dn_i = \nu_i d\xi$
- $\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$
 - $\Delta_r G$: **potenziale di reazione**
 - $\Delta_r G > 0$: reazione **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**

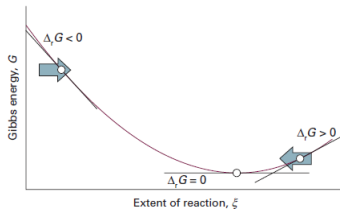


Costante termodinamica di equilibrio

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

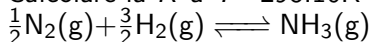
- $a_i = \gamma_i x_i \implies K = \prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} = K_\gamma K_x$
 - stato standard: sostanza pura alla $p^0 = 1.00\text{bar}$
- $a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu_i} = K_\gamma K_m$
 - $m^0 = 1.00\text{m}$
- $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} = K_\gamma K_c$
 - $c^0 = 1.00\text{M}$
- In fase gassosa
 - $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0} \implies K = \prod_i \left(\gamma_i \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = K_\gamma K_p$
 - γ_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: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

	N_2O_4	NO_2
Inizio	n	0
Eq.	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$
$(y_i)_{eq}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
$(p_i)_{eq}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} p_t$

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

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

- $\alpha_{eq} = \sqrt{\frac{K_p}{4 \left(\frac{p_t}{p^0} \right) + K_p}}$
- $\lim_{p_t \rightarrow \infty} \alpha_{eq} = 0$
- $\lim_{p_t \rightarrow 0} \alpha_{eq} = 1$
- α : 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 $p_t = 1.00\text{ bar}$
- $K_p = \frac{4(\frac{1}{6})^2}{1 - (\frac{1}{6})^2} \times (\frac{1.00\text{ bar}}{1.00\text{ bar}}) = 0.1143 \implies \Delta_r G^0 = 5.37\text{ kJ/mol}$
- 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

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

Dipendenza di K da pressione e temperatura

Dipendenza della K dalla pressione

reazioni in fase gassosa tra gas reali

- $a_i = \gamma_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right) = \gamma_i y_i \left(\frac{p_t}{p^0} \right)$
- $K = \prod_i a_i^{\nu_i} = (\prod_i \gamma_i^{\nu_i}) \underbrace{\left(\prod_i y_i^{\nu_i} \right)}_{K_p} \left(\frac{p_t}{p^0} \right)^{\nu} = K_\gamma K_p$
- $\left(\frac{\partial K}{\partial p_t} \right)_T = \left(\frac{\partial K_\gamma}{\partial p_t} \right)_T K_p + K_\gamma \left(\frac{\partial K_p}{\partial p_t} \right)_T = 0$
- $\left(\frac{\partial \ln K_\gamma}{\partial p_t} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p_t} \right)_T$
- 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 NH_3 ad alte pressioni. A 450°C la % mol all'equilibrio partendo da una miscela stechiometrica di N_2 e H_2 a varie p è riportata in tabella:

p_t (atm)	10	30	50	100	300	600	1000
% NH_3 (mol)	2.04	5.80	9.17	16.3	35.8	53.7	69.7

- Posto α grado di dissociazione:

	N_2	H_2	NH_3
Inizio (mol)	0.5	1.5	0.0
Eq.(mol)	$0.5(1 - \alpha)$	$1.5(1 - \alpha)$	α

Dipendenza di K da pressione e temperatura

Dipendenza della K dalla pressione

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

- $K_p = \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^2 y_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{p^0}{p_t} \right) = K_y \left(\frac{p^0}{p_t} \right)$
- $n_t = 0.5(1 - \alpha) + 1.5(1 - \alpha) + \alpha = 2.0 - \alpha$
- $K_y = \frac{\frac{\alpha}{2-\alpha}}{\left[\frac{0.5(1-\alpha)}{2-\alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1.5(1-\alpha)}{2-\alpha} \right]^{\frac{3}{2}}}$
- A $p_t = 10.0 \text{ atm}$, $y_{\text{NH}_3} = 0.0204 \implies \alpha = 0.039984$
- $K_y = 6.4 \times 10^{-2} \implies K_p = 6.4 \times 10^{-3}$

p_t (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_γ non può essere approssimata a $K_\gamma \sim 1$
- Si assume (per mix. all'equilibrio) la relazione approssimata di **Lewis-Randall**: il γ_i del componente i -esimo della mix. alla temperatura T e alla pressione parziale p_i è eguale al γ_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 ₂	H ₂	NH ₃
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 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

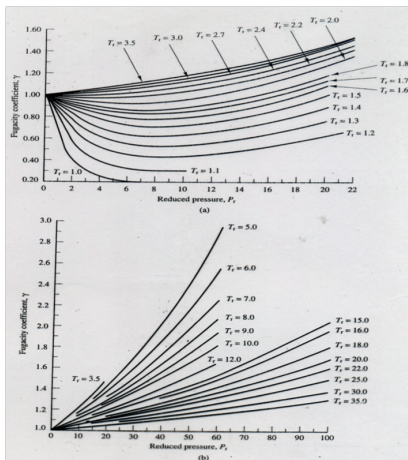


Figure 10.6. Fugacity coefficients as a function of reduced variables.
R. H. Newton's data. (a) Intermediate temperatures. (b) High temperatures. (From
F. O. Benson, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1968, p. 100.)

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

	N_2	H_2	NH_3
T_r	5.73	17.53	1.78
p_r	8.94	14.4	2.69
γ	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 NH_3 a $T=25^\circ\text{C}$ $K=778$. Sapendo che a questa T $\Delta_r H^0 = -46.1 \text{ kJ/mol}$, 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 $T_2=125^\circ\text{C}$:
 - $\ln K(T_2) = \ln(778) - \frac{-46.1 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left[\frac{1}{(273.15+125)\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right] = 1.9857$
 - $\Rightarrow K=7.28$
 - 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, α , 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)	α	α	$1.0 - \alpha$
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 ΔT non possiamo usare l'espressione a 2 punti
 - 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 : contributo T -indipendente a $\Delta_r H^0$
- Conoscendo $\Delta H^0(T = T_1)$ si ottiene la costante A e il ΔH^0 a tutte le T
- $\Delta_r H^0(T) = \Delta a(T - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_1^3) + \Delta_r H^0(T_1)$

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 Σ 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 $T=298.15\text{K}$:

	NH_3	CO_2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_2O
$\Delta_f G^0 (\text{kJ/mol})$	-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

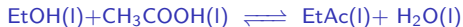
Espressioni delle costanti di equilibrio



- $\Delta_r G^0 = \mu_{\text{urea}}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{CO}_2}^0 = -13.39 \text{ kJ}$
- $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 222$
- $K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{urea}}}{a_{\text{NH}_3}^2 a_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{urea}} \frac{m_{\text{urea}}}{m^0} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \times \text{H}_2\text{O}}{\left(\frac{f_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2 \frac{f_{\text{CO}_2}}{p^0}}$
 - 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

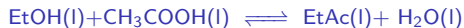


- Determinare il numero di moli di EtAc che si ottengono alla $T = 25^\circ\text{C}$ facendo reagire 1 mol di EtOH con 1 mol di CH_3COOH . Calcolare lo stesso numero a $T = 200^\circ\text{C}$. Si utilizzino i seguenti dati termodinamici alla $T = 25^\circ\text{C}$:

	EtOH(l)	$\text{CH}_3\text{COOH(l)}$	EtAc(l)	$\text{H}_2\text{O(l)}$
$\Delta_f G^0 (\text{kJ/mol})$	-168.7	-395.4	-324.7	-237.2
$\Delta_f H^0 (\text{kJ/mol})$	-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 $T = 25^\circ\text{C}$:

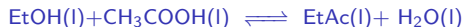
- $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left[-\left(\frac{1.7 \times 10^3 \text{ J}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times 298.15 \text{ K}}\right)\right] = 0.51$

- 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 ₃ COOH(l)	EtAc(l)	H ₂ O(l)	n_t
Inizio (mol)	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0
eq. (mol)	$1.0-\alpha$	$1.0-\alpha$	α	α	2.0
x_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, $\alpha_{eq} = 0.55$