

Equilibri di reazione

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

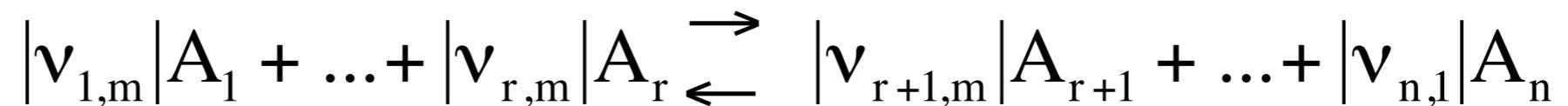
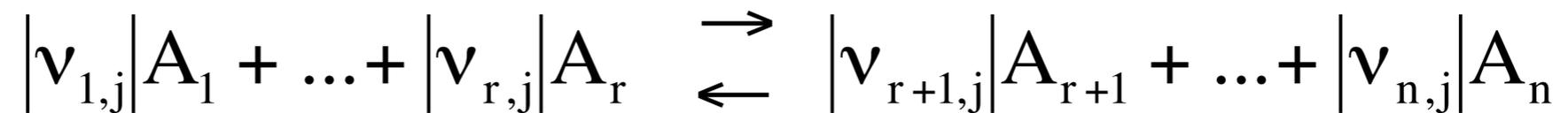
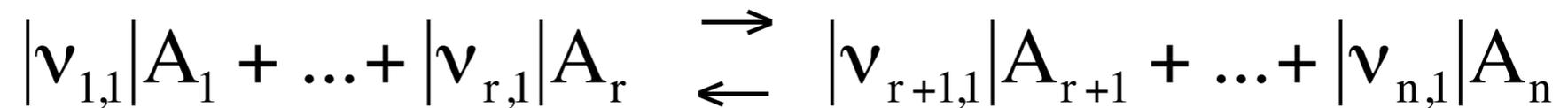
Caso di reazioni multiple: Numero di reazioni indipendenti

r = numero di composti presenti in un dato sistema
meno
numero degli elementi che non compaiono come tali

Per individuare le reazioni indipendenti:

si scrive per ogni specie chimica la reazione di formazione a partire dagli elementi
si eliminano gli elementi non presenti nella miscela considerando ogni reazione come se fosse un'equazione algebrica

Caso di reazioni multiple: Reazioni Chimiche



$\nu_{i,j}$ = numero stechiometrico della i -esima specie chimica
nella j -esima reazione

Sommando tutte le reazioni si ottiene



con
$$\sum_i \nu_{i,j} \equiv \nu_j$$

Caso di reazioni multiple: Gradi di avanzamento

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j \Rightarrow n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j$$

n_i = numero di moli della specie "i" presenti in un dato istante

ε_j = grado di avanzamento della j-esima reazione

n_{i0} = numero di moli della specie "i" presenti all'istante iniziale

$$n = \sum_i n_i = n_0 + \sum_j \varepsilon_j \sum_i \nu_{i,j}$$

$$\sum_i \nu_{i,j} \equiv \nu_j$$

$$y_i (\text{opp. } x_i) = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \varepsilon_j \nu_j}$$

Equilibrio di reazioni multiple

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

a T e P cost.

$$d(nG) = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j = \sum_j \sum_i (\mu_i \nu_{i,j}) d\varepsilon_j$$

$$\left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon_j} \right)_{T,P,\varepsilon_{k \neq j}} = \sum_i (\mu_i \nu_{i,j})$$

si raggiunge l'equilibrio chimico quando

$$\left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon_j} \right)_{T,P,\varepsilon_{k \neq j}} = \sum_i (\mu_i \nu_{i,j}) = 0 \quad \forall j$$

Equilibrio di reazioni multiple

$$\left(\frac{d(nG)}{d\varepsilon_j} \right)_{T,P,\varepsilon_k} = \sum_i (\mu_i \nu_{i,j}) d\varepsilon_j = 0 \quad \forall j$$

$$\begin{array}{l} G_i^\circ(T, P^\circ) = RT \ln(f_i^\circ) + \Gamma_i(T) \\ \mu_i(T, P, y) = RT \ln(\hat{f}_i) + \Gamma_i(T) \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} G_i^\circ(T, P^\circ) = RT \ln(f_i^\circ) + \Gamma_i(T) \\ \mu_i(T, P, y) = RT \ln(\hat{f}_i) + \Gamma_i(T) \end{array}} \right\} \mu_i(T, P, y) = G_i^\circ(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)$$

$$\sum_i \mu_i \nu_{i,j} = \sum_i G_i^\circ \nu_{i,j} + RT \sum_i \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right) \nu_{i,j} = 0$$

$$K_j \equiv \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^\circ \nu_{i,j}\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)^{\nu_{i,j}}$$

Equilibrio di reazioni multiple

$$K_j \equiv \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i G_i^{\circ} \nu_{i,j}\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right)^{\nu_{i,j}}$$

Si possono scrivere r equazioni di equilibrio, che contengono gli r gradi di avanzamento.

Si ottiene pertanto un sistema di r equazioni in r incognite, da risolvere con il vincolo che tutte le frazioni molari devono essere positive!