

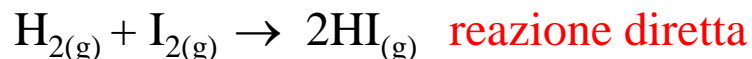
Reazioni chimiche reversibili

In accordo all'esperienza, la maggior parte delle reazioni chimiche possono procedere sia nel verso dai reagenti ai prodotti che nel verso opposto, cioè dai prodotti ai reagenti, con il che, esse vengono dette reversibili.

Per indicare che una reazione è reversibile, si separano reagenti e prodotti con due frecce di segno opposto.

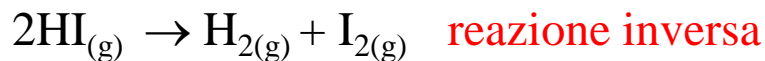
Reazione diretta e reazione inversa

Se in un recipiente chiuso si introducono 1 mole di H_2 e una di I_2 alla temperatura di 600 K, questi reagiscono per formare HI:



La quantità di H_2 ed I_2 diminuiscono nel tempo mentre aumenta la quantità di HI, fino ad arrivare ad una situazione in cui le quantità di H_2 , I_2 e HI non cambiano più nel tempo.

Viceversa, se si introducono 2 moli di HI, sempre a 600 K, questo si dissocia dando H_2 ed I_2 :

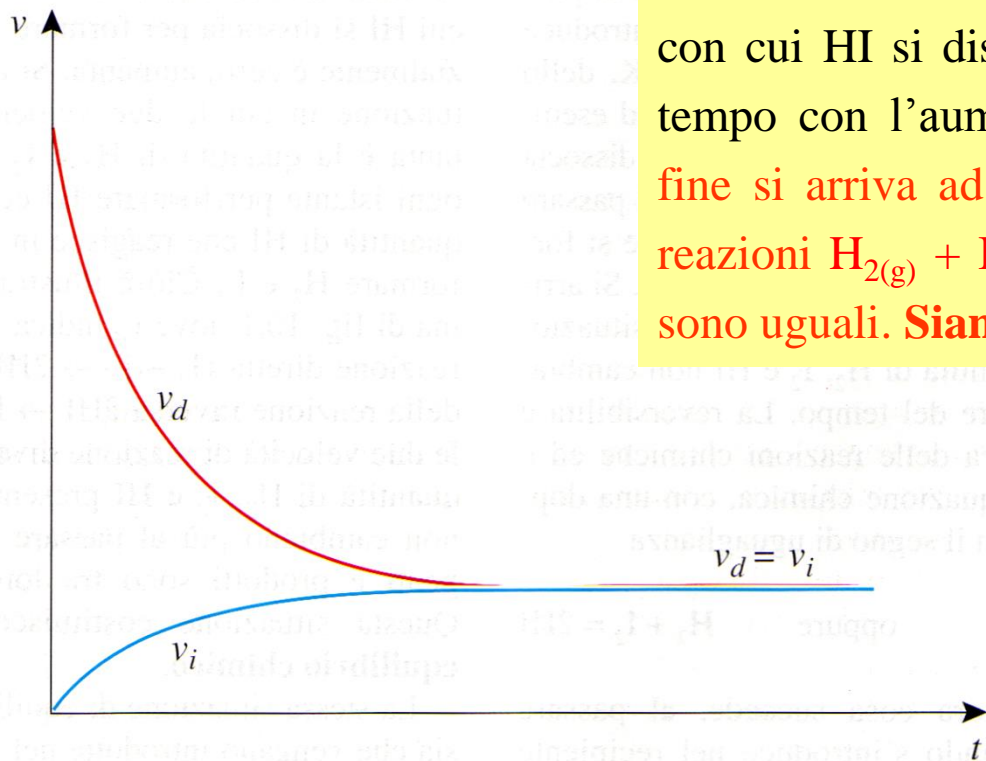


La quantità di HI diminuisce nel tempo mentre aumenta la quantità di $\text{H}_2 + \text{I}_2$, fino ad arrivare ad una situazione in cui le quantità dei tre gas non cambiano più nel tempo.

Sia che si parta da H_2 e I_2 o da HI come reagenti di partenza, al termine ottengo un sistema che ha la stessa composizione nei suoi tre componenti.

Reazione diretta e reazione inversa

Se nel recipiente si introducono H_2 e I_2 , la velocità con cui reagiscono per dare HI diminuisce nel tempo al diminuire delle loro concentrazioni, mentre la velocità con cui HI si dissocia, inizialmente nulla, aumenta nel tempo con l'aumentare della sua concentrazione. **Alla fine si arriva ad una situazione in cui le velocità delle reazioni $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{g})}$ e $2\text{HI}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$ sono uguali. Siamo in condizioni di equilibrio.**



Variation of the reaction velocity as a function of time. The reactants react with velocity v_d (red line) to form products, which, in turn, react with velocity v_i (blue line) to form reactants. At the moment the reactants are mixed, v_d has its maximum value and v_i is zero. At equilibrium, the two reaction velocities are equal.

L'equilibrio chimico

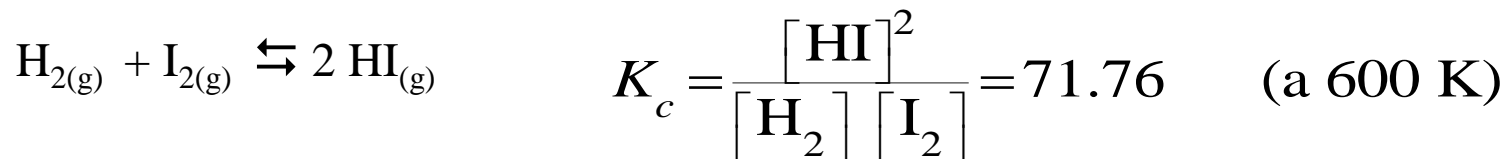
Una reazione chimica è all'equilibrio quando la velocità della reazione diretta (da sinistra verso destra) è uguale alla velocità della reazione inversa (da destra verso sinistra). Nelle condizioni di equilibrio le concentrazioni di tutte le specie chimiche restano costanti nel tempo. Le due reazioni continuano a verificarsi sempre ma con la stessa velocità. Si tratta di un equilibrio dinamico.

Condizioni di equilibrio: il numero di moli di ciascun reagente che scompare durante la reazione diretta è uguale al numero di moli dello stesso reagente che si riformano durante la reazione inversa.

Legge dell'equilibrio chimico

Legge dell'equilibrio chimico o legge di azione di massa:

In un equilibrio chimico, ad una determinata temperatura, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti all'equilibrio - ciascuna di esse elevata ad un esponente uguale al coefficiente stechiometrico di reazione - ha un valore costante.



Concentrazioni "iniziali" (M)

H_2	I_2	HI
1	1	0
2	1	0
1	2	0
1	1	1
0	0	2

Concentrazioni all'equilibrio (M)

H_2	I_2	HI
0.1910	0.1910	1.6180
1.0482	0.0482	1.9036
0.0482	1.0482	1.9036
0.2865	0.2865	2.4270
0.1910	0.1910	1.6180

K_c

71.76
71.72
71.72
71.77
71.76

Legge di azione di massa

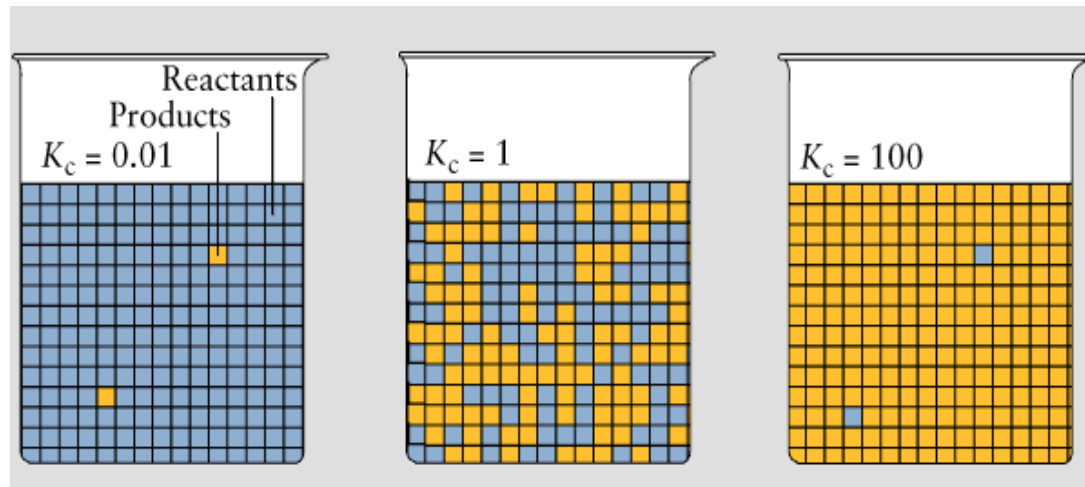


$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- K_c e' la **costante di equilibrio** (K_{eq}) e relaziona le concentrazioni delle singole specie chimiche **all'equilibrio**
- Le dimensioni di K_c variano con la stechiometria della reazione
- Ogni reazione possiede una costante di equilibrio caratteristica, il cui **valore dipende solo dalla temperatura**.
- E' bene notare che le concentrazioni molari nell'espressione della K_{eq} sono quelle *all'equilibrio*, e non quelle iniziali.

Equilibri chimici e formazione dei reagenti o dei prodotti

- Se le moli dei reagenti sono uguali a quelle dei prodotti allora K_c è uguale a 1
- Se $K_c > 1$ l'equilibrio è spostato verso i prodotti
- Se $K_c > 10^3$ reazione procede a completamento
- Se $K_c < 1$ l'equilibrio è spostato verso i reagenti



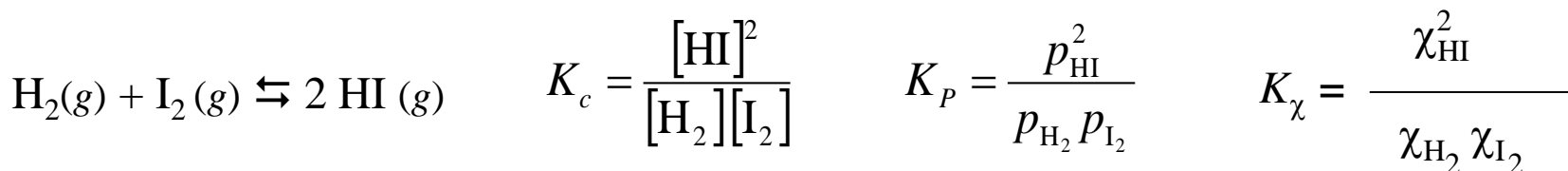
Equilibri omogenei

Se tutti i reagenti sono gassosi siamo in presenza di un **equilibrio chimico omogeneo in fase gassosa**.

Posso definire una K_p espressa come funzione delle **pressioni parziali dei reagenti e prodotti all'equilibrio**.



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \longrightarrow \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \quad \longrightarrow \quad K_x = \frac{\chi_C^c \chi_D^d \dots}{\chi_A^a \chi_B^b \dots}$$



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n}$$

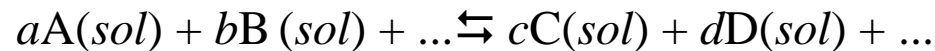
Se Δn è nullo, $K_c = K_p = K_x$

$$\Delta n = c + d - a - b$$

Equilibri omogenei

In fase liquida, si parla di **equilibrio chimico omogeneo** quando l'equilibrio coinvolge reagenti e prodotti liquidi miscibili completamente tra loro o disciolti in un solvente.

Le costanti di equilibrio possono essere espresse usando la concentrazione molare (metodo più comune), molale o le frazioni molari, in ogni caso riferite alle condizioni di equilibrio.



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$K_m = \frac{m_C^c m_D^d \dots}{m_A^a m_B^b \dots}$$

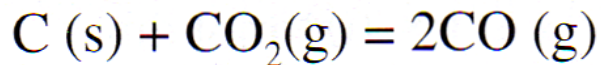
$$K_x = \frac{x_C^c x_D^d \dots}{x_A^a x_B^b \dots}$$

Equilibri eterogenei

Equilibrio chimico eterogeneo. E' l'equilibrio che si raggiunge in sistemi la cui composizione chimica non è omogenea, cioè uguale in ogni sua parte.

In genere si hanno equilibri eterogenei quando i partecipanti ad una reazione chimica sono almeno in due fasi diverse.

In questo caso la concentrazione delle sostanze solide o liquide pure non compaiono nell'espressione della costante di equilibrio perché in pratica costanti, mentre per le sostanze in soluzione si riporta la concentrazione e per le sostanze gassose la loro pressione parziale. Anche queste costanti dipendono dalla temperatura

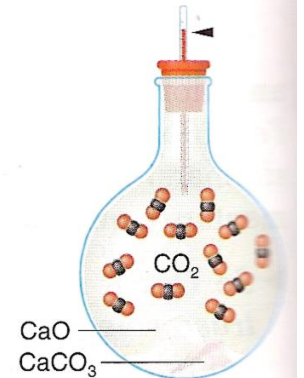
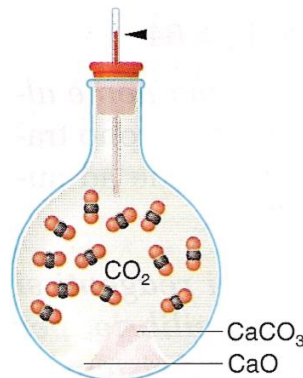


$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$



$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

A temperatura costante la concentrazione del diossido di carbonio gassoso CO_2 in equilibrio con i solidi CaCO_3 e CaO è sempre la stessa, qualunque sia la quantità di solido presente.



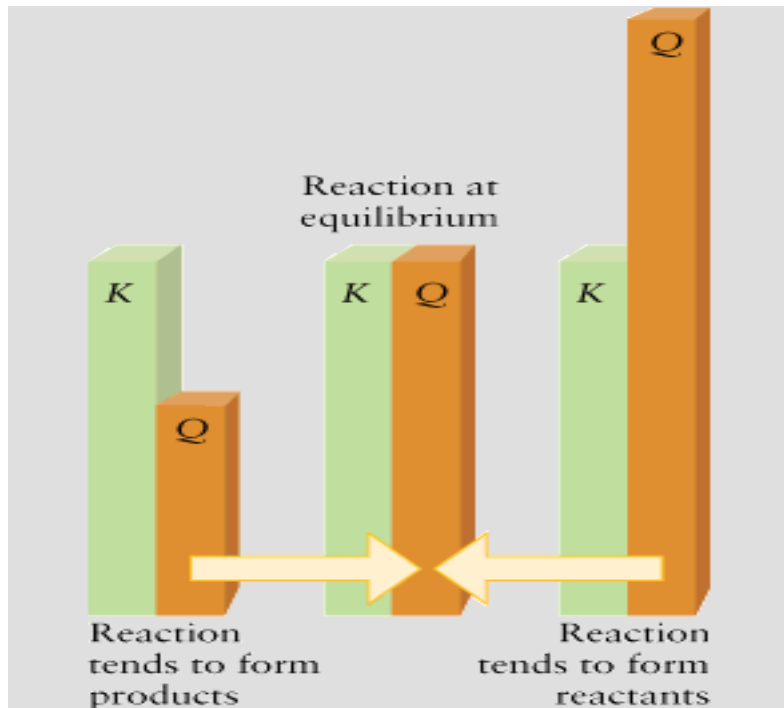
Quoziente di reazione

In che direzione si sposta un sistema non all'equilibrio?



$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



Se $Q_c > K_c$ la miscela di reazione evolve verso i Reagenti

Se $Q_c = K_c$ si ha l'Equilibrio

Se $Q_c < K_c$ la miscela di reazione evolve verso i Prodotti

Le concentrazioni delle specie per il calcolo di Q_c sono quelle in condizioni di non equilibrio.

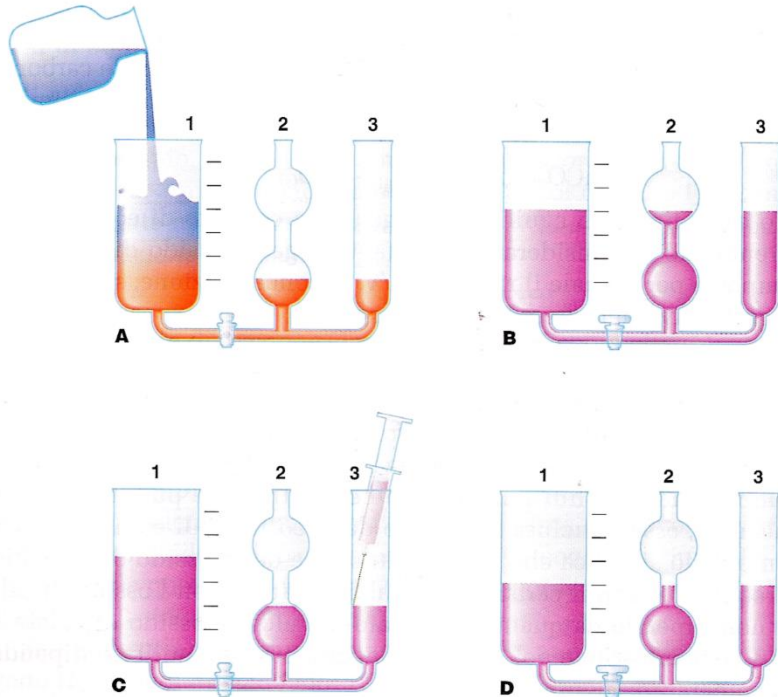
Il principio dell'equilibrio mobile (Il Principio di Le Châtelier)

Lo stato di un sistema contenente più sostanze in equilibrio è definito da:

- temperatura
- pressione (o il volume)
- concentrazioni o pressioni parziali delle sostanze

Principio di Le Châtelier:

Se si modificano i parametri che determinano lo stato di equilibrio di un sistema, questo reagisce in maniera tale da opporsi alla variazione apportata raggiungendo una nuova situazione di equilibrio.



L'aggiunta di un reagente sposta l'equilibrio verso i prodotti facendo così diminuire i reagenti. L'aggiunta di un prodotto sposta l'equilibrio verso i reagenti facendo così diminuire i prodotti. Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti alla fine devono soddisfare la costante di equilibrio.

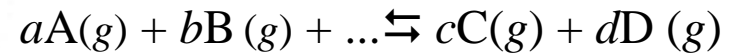
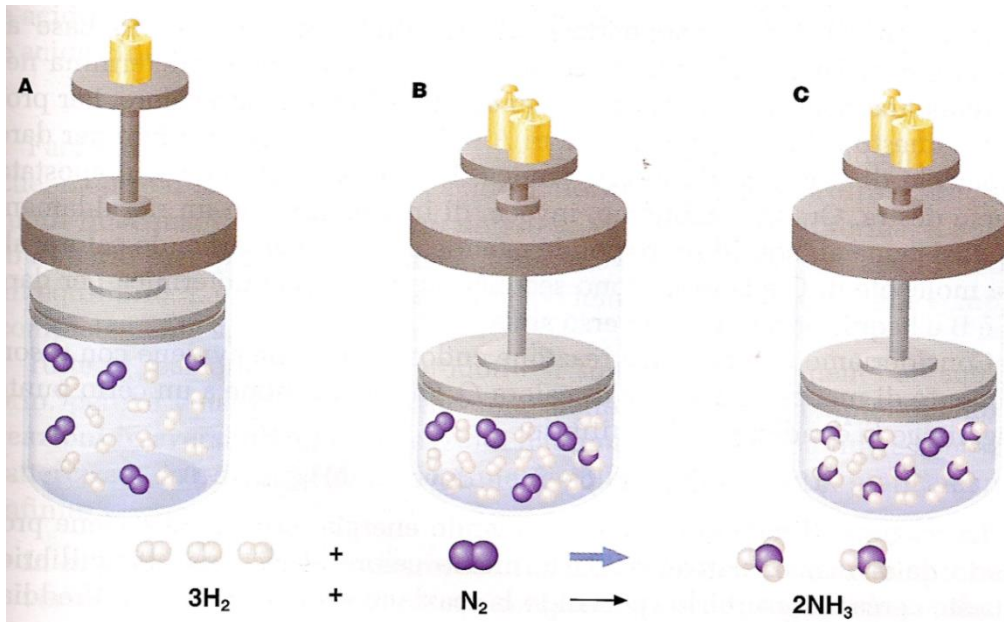
La sottrazione di un prodotto sposta l'equilibrio verso i i prodotti facendo così aumentare i prodotti.

Effetto della variazione della pressione totale sullo stato di equilibrio

La pressione ha effetto significativo su equilibri che coinvolgono specie gassose

Se si aumenta la pressione totale di un sistema contenente sostanze gassose all'equilibrio, questo reagisce in maniera tale da ridurre l'aumento di pressione, spostandosi nella direzione in cui si ha una diminuzione del numero di moli.

Viceversa, se si diminuisce la pressione totale su un sistema all'equilibrio contenente sostanze gassose, il sistema reagisce in maniera tale da minimizzare la riduzione di pressione, spostandosi nella direzione in cui si ha un aumento del numero di moli.



$$\Delta n = c + d - a - b$$

$$\Delta n = 0 \text{ nessun effetto della pressione}$$

Effetto della variazione della pressione totale sullo stato di equilibrio

Le reazioni chimiche possono assorbire o liberare calore.

Reazione esotermica

consideriamo il calore come un prodotto



Reazione endotermica

consideriamo il calore come un reagente



Una reazione esotermica in un verso è endotermica nel verso opposto

Effetto della variazione della temperatura sullo stato di equilibrio

Se si aumenta la temperatura di un sistema all'equilibrio, questo reagisce in maniera tale da opporsi all'aumento della temperatura: l'equilibrio si sposta nella direzione in cui ho un assorbimento di calore, in maniera tale da ridurre l'aumento della temperatura

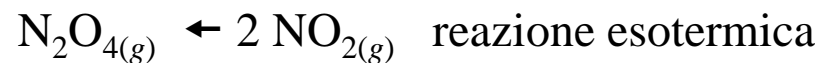
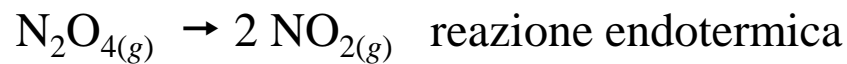
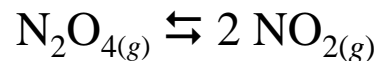
Se la reazione è endotermica, l'equilibrio si sposta a destra (verso i prodotti). Così facendo il sistema assorbe calore portando ad una riduzione della temperatura per bilanciare (almeno in parte) l'aumento della temperatura imposto

Se la reazione è esotermica, l'equilibrio si sposta a sinistra (verso i reagenti), in maniera tale da poter assorbire calore anche in questo caso per bilanciare in parte l'aumento della temperatura imposto

Viceversa, se si diminuisce la temperatura di un sistema, questo cerca di ridurre la diminuzione di temperatura: l'equilibrio si sposta nella direzione in cui si ha cessione calore, in maniera tale da ridurre la diminuzione della temperatura

In ogni caso, se la temperatura finale del sistema all'equilibrio è diversa dalla temperatura iniziale, la nuova condizione di equilibrio sarà caratterizzata da una diversa costante di equilibrio.

Effetto della variazione della temperatura sullo stato di equilibrio



L'effetto della temperatura sul sistema N_2O_4 — NO_2 . A 0°C (*tubo a destra*), predomina N_2O_4 , che è incolore. A 50°C (*tubo di sinistra*), parte di N_2O_4 si è dissociata per dare il colore marrone intenso di NO_2 . (Marna G. Clarke)

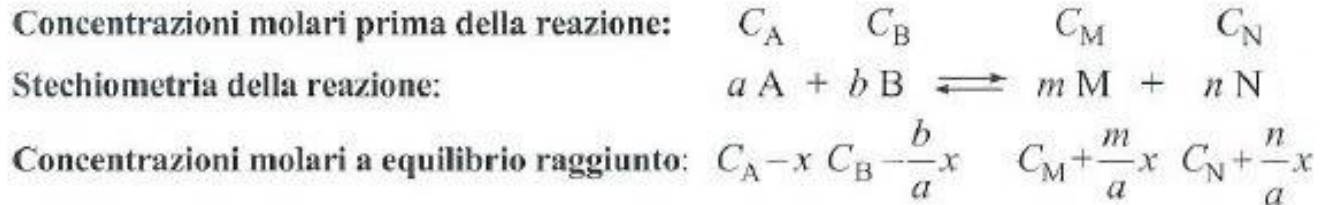
Calcoli sull'equilibrio chimico

La costante di equilibrio ci permette di **prevedere:**

- la **composizione di una miscela all'equilibrio** per qualsiasi composizione di partenza.
- il **modo in cui cambia** la composizione al cambiare delle condizioni (pressione, temperatura e proporzioni in cui sono presenti i reagenti).

Composizione di una miscela di reazione all'equilibrio

Immaginiamo una generica reazione in fase omogenea e indichiamo con C_A , C_B , C_M , C_N le concentrazioni molari delle varie sostanze presenti nella miscela prima che la reazione inizi e con x il numero di moli di A che hanno reagito a equilibrio raggiunto per dm^3 (x assumerà un valore negativo se la reazione per raggiungere l'equilibrio decorre con produzione delle sostanze A e B e consumo di quelle M e N).



Le concentrazioni delle singole sostanze una volta raggiunte le condizioni di equilibrio, in accordo ai coefficienti stechiometrici, saranno:

$$[A] = C_A - x; \quad [B] = C_B - \frac{b}{a}x; \quad [M] = C_M + \frac{m}{a}x; \quad [N] = C_N + \frac{n}{a}x$$

Sostituendo nell'espressione della K_C si ottiene:

$$K_C = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(C_M + \frac{m}{a}x\right)^m \left(C_N + \frac{n}{a}x\right)^n}{(C_A - x)^a \left(C_B - \frac{b}{a}x\right)^b}$$

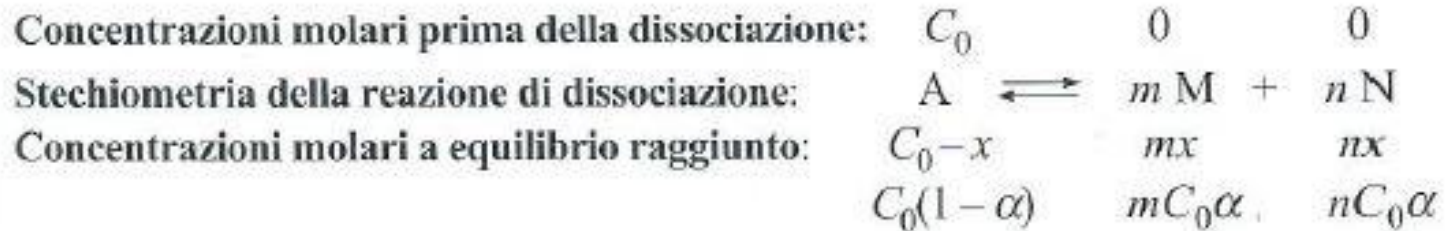
I principi generali di questo procedimento possono essere applicati anche se si esprime la composizione della miscela di reazione usando le pressioni parziali o le frazioni molari

Equilibri di dissociazione

Esistono numerose reazioni reversibili nelle quali un composto reagisce da solo producendo altre specie chimiche. Queste reazioni vengono definite di dissociazione e l'ammontare della dissociazione viene quantificato dal grado di dissociazione:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} \quad 0 < \alpha < 1 \quad \begin{array}{l} n_d = \text{numero di moli dissociate} \\ n_0 = \text{numero di moli iniziali} \end{array}$$

Utilizzando un formalismo analogo a quello già visto possiamo dire:



$$[A] = C_0(1 - \alpha) ; [M] = mC_0\alpha ; [N] = nC_0\alpha$$

$$K_C = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]} = \frac{(mC_0\alpha)^m (nC_0\alpha)^n}{C_0(1 - \alpha)}$$

I principi generali di questo procedimento possono essere applicati anche se si esprime la composizione della miscela di reazione usando le pressioni parziali o le frazioni molari

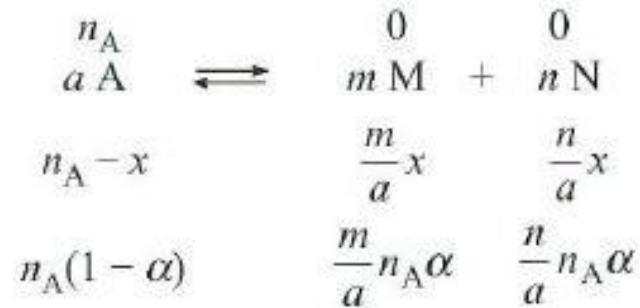
Equilibri di dissociazione

$$\alpha = \frac{x}{n_0} ; \quad \text{b) } x = n_0 \alpha ; \quad \text{c) } 0 \leq \alpha \leq 1$$

Moli presenti prima della dissociazione

Stechiometria della reazione:

Moli presenti a equilibrio raggiunto:



$$\text{a) } n_0 = n_A ; \quad \text{b) } n_f = n_A(1 - \alpha) + \frac{m}{a} n_A \alpha + \frac{n}{a} n_A \alpha = n_A \left(1 + \frac{m+n-a}{a} \alpha \right)$$

$$\text{a) } P_0 = n_A \frac{RT}{V} ; \quad \text{b) } P_f = n_A \left(1 + \frac{m+n-a}{a} \alpha \right) \frac{RT}{V} ; \quad \text{c) } P_f = \left(1 + \frac{m+n-a}{a} \alpha \right) P_0$$

Domande a risposta multipla

1 Se il valore del quoziente di reazione Q è minore del valore della costante di equilibrio K :

- A la reazione procede prevalentemente da sinistra verso destra;
- B la reazione procede prevalentemente da destra verso sinistra;
- C la reazione è in condizioni di equilibrio chimico;
- D si deve aggiungere un catalizzatore per far procedere la reazione.

2 Se il valore del quoziente di reazione Q è uguale al valore della costante di equilibrio K :

- A la reazione procede solamente da sinistra verso destra;
- B la reazione procede solamente da destra verso sinistra;
- C la reazione è in condizioni di equilibrio chimico;
- D si deve aggiungere un catalizzatore per spostare a destra l'equilibrio.

3 Il valore della costante di equilibrio di una reazione chimica aumenta all'aumentare della temperatura se:

- A la reazione è esotermica;
- B la reazione è endotermica;
- C la reazione avviene senza scambio di calore;
- D la reazione è una combustione.

4 La costante di equilibrio K_p per la reazione $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(g)}$ è:

- A $K_p = p_{\text{CO}_2}^2 / (p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2})$;
- B $K_p = [\text{CO}_2] / [\text{CO}][\text{O}_2]^2$;
- C $K_p = (p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}) / p_{\text{CO}_2}^2$;
- D $K_p = p_{\text{CO}_2}^2 / (p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^2)$.

5

Data la reazione di equilibrio

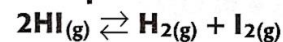


se aumenta la pressione nel recipiente di reazione:

- A l'equilibrio si sposta verso destra;
- B l'equilibrio si sposta verso sinistra;
- C il valore della K_p non cambia;
- D il valore della K_p diminuisce.

6

Data la reazione di equilibrio



se aumenta la pressione nel recipiente di reazione:

- A l'equilibrio si sposta verso destra;
- B l'equilibrio si sposta verso sinistra;
- C il valore di Q non cambia;
- D il valore di Q aumenta.

7

Data la reazione di equilibrio



l'equilibrio si sposta verso sinistra:

- A se aggiungiamo una certa quantità di NOCl ;
- B se togliamo una certa quantità di Cl_2 ;
- C se togliamo una certa quantità di NO ;
- D se aggiungiamo una certa quantità di NO .

Risposte domande a scelta multipla

1) A; 2) C; 3) B; 4) A; 5) A; 6) C; 7) D

Esercizi svolti in classe:

1) In un recipiente della capacità di 5 litri, viene introdotta una mole di SO_2 e una mole di O_2 , e poi si riscalda a 1000°K . All'equilibrio, nel recipiente di reazione si trova che sono contenuti 68g (0.85 moli) di SO_3 . Calcolare K_c e K_p della reazione a 1000°K .

2) In un recipiente della capacità di 1 litro, si introducono 0.05 moli di PCl_5 e 5 moli di PCl_3 , e si riscalda alla temperatura di 760°K . All'equilibrio risultano formate 0.043 moli di cloro. Calcolare K_c a 760°K per la reazione $\text{PCl}_{5(g)} = \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

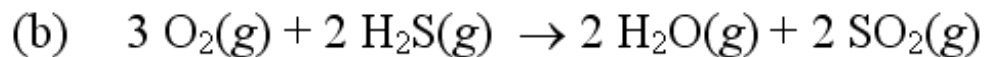
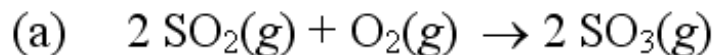
3) La costante di equilibrio K_c della reazione $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ alla temperatura di 47°C è 0.05. Calcolare quanti grammi di NO_2 (MM = 46 u.m.a.) sono presenti all'equilibrio in un recipiente di 1 litro quando in esso vengono introdotti 46 g di N_2O_4 (MM = 92 u.m.a.) e la temperatura viene portata a 47°C . Calcolare anche il grado di dissociazione della N_2O_4 alla temperatura data.

4) Alla temperatura di 50°C e alla pressione di 260 torr, l'ipozotide (N_2O_4) è dissociata per il 63%. Calcolare il K_p della reazione alla T e P date.

5) 406 g di ammoniaca, contenuti in un reattore di 10 litri, vengono portati a 450°C , temperatura alla quale in presenza di un catalizzatore l'ammoniaca si dissocia parzialmente nei reagenti: $2\text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$. Ad equilibrio raggiunto la pressione totale è 220 atm. Calcolare il grado di dissociazione dell'ammoniaca e le pressioni parziali dei tre gas all'equilibrio supponendo un comportamento ideale.

Esercizi svolti su equilibri in fase gassosa

Scrivere le espressioni della costante di equilibrio per le seguenti reazioni:



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}$$

$$K_x = \frac{x_{\text{SO}_3}^2}{x_{\text{SO}_2}^2 x_{\text{O}_2}}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2 P_{\text{O}_2}^3}$$

$$K_x = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2 x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{H}_2\text{S}}^2 x_{\text{O}_2}^3}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{O}_2]^3}$$

10 g di PCl_5 sono posti in un recipiente di $1,00 \text{ dm}^3$ e la temperatura portata a 573 K . Quando la reazione in fase gassosa



Ha raggiunto l'equilibrio si sono formati $4,55 \text{ g}$ di PCl_3 .

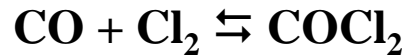
Calcolare la costante di equilibrio K_c della reazione

$$K_c = [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5]$$

La concentrazione in mol dm^{-3} di PCl_3 all'equilibrio è $4,55 \text{ g dm}^{-3} / 137,3 \text{ mol}^{-1}$ e siccome una mole di PCl_5 dà luogo per dissociazione a una mole di PCl_3 e a una mole di Cl_2 , la concentrazione di Cl_2 sarà uguale alla concentrazione di PCl_3 ; la concentrazione di PCl_5 sarà uguale a quella iniziale meno la concentrazione di PCl_3 . Quindi:

$$K = \frac{\left(\frac{4,55 \text{ (g dm}^{-3}\text{)}}{137,3 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} \right)^2}{\frac{10,0 \text{ (g dm}^{-3}\text{)}}{208,2 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} - \frac{4,55 \text{ (g dm}^{-3}\text{)}}{137,3 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}} = 7,37 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

10,0 g di CO e 10,0 g di Cl₂ sono messi in un recipiente di 1,00 dm³ che già contiene 10,0 g di COCl₂. Ha luogo la reazione in fase gassosa:



La K_c è pari 5,50. Calcolare la massa di tutte le specie all'equilibrio.

Moli iniziali dei 3 componenti:

$$\frac{10,0 \text{ (g)}}{28,0 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,357 \text{ mol di CO} \quad \frac{10,0 \text{ (g)}}{70,9 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,141 \text{ mol di Cl}_2 \quad \frac{10,0 \text{ (g)}}{98,9 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,101 \text{ mol di COCl}_2$$

Si indica con x le moli di CO e Cl₂ che hanno reagito, che sono uguali alle moli di COCl₂ che si sono formate all'equilibrio.

K_c = [COCl₂] / [CO] · [Cl₂], cioè

$$5,50 = \frac{\frac{(0,101 + x) \text{ mol}}{1,00 \text{ (dm}^3\text{)}}}{\frac{(0,357 - x) \text{ mol}}{1,00 \text{ (dm}^3\text{)}} \cdot \frac{(0,141 - x) \text{ mol}}{1,00 \text{ (dm}^3\text{)}}}$$

Risolvendo si ottiene $x = 5,09 \cdot 10^{-2}$ mol

$$(0,357 - 0,0509) \text{ mol} \times 28,0 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 8,57 \text{ g di CO}$$

$$(0,141 - 0,0509) \text{ mol} \times 70,9 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 6,39 \text{ g di Cl}_2$$

$$(0,101 + 0,0509) \text{ mol} \times 98,9 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 15,02 \text{ g di COCl}_2$$

A 700 K la costante di equilibrio della reazione:



è 55,3, essendo tutte le specie in fase gassosa.

1,00 moli di H_2 e 1,00 moli di I_2 sono fatte reagire a questa temperatura in un recipiente di $5,00 \text{ dm}^3$ di volume. Calcolare la massa di HI che si è formata quando si è raggiunto lo stato di equilibrio della reazione.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 55,3$$

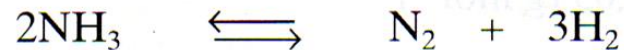
Indicando con x le moli di H_2 e I_2 che hanno reagito per dare $2x$ moli di HI si ha:

$$55,3 = \frac{\left(\frac{2x}{5,00}\right)^2}{\frac{1,00 - x}{5,00} \times \frac{1,00 - x}{5,00}}$$

da cui $x = 0,789 \text{ mol}$. La massa di HI è 202 g.

Una certa quantità di NH_3 è introdotta in un recipiente chiuso che, successivamente, è scaldato fino a una certa temperatura T . A questa temperatura la pressione totale è 1,51 atm e la pressione parziale dell'idrogeno è 0,458 atm. Calcolare K_p della reazione.

La reazione è:



Poiché esiste proporzionalità fra la quantità in moli di ciascuna sostanza e la sua pressione parziale, dai coefficienti stechiometrici della reazione si ha:

$$P_{(\text{N}_2)} = \frac{1}{3} (P_{(\text{H}_2)} = \frac{0,458 \text{ (atm)}}{3} = 0,153 \text{ atm}$$

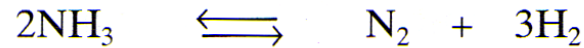
$$P_{(\text{NH}_3)} = P \text{ totale} - (P_{(\text{H}_2)} + P_{(\text{N}_2)}) = 0,90 \text{ atm}$$

Quindi:

$$K_p = \frac{P_{(\text{N}_2)} \times P_{(\text{H}_2)}^3}{P_{(\text{NH}_3)}^2} = 0,0182 \text{ atm}^2$$

1,50 g di NH_3 sono introdotti in un recipiente di $1,50 \text{ dm}^3$ e la temperatura portata a 448 K . Quando si è stabilito l'equilibrio della reazione, l'ammoniaca si è dissociata per il 15%. Calcolare K_p a quella temperatura.

Data la reazione



risulta che per ogni mole di ammoniaca dissociata si formano $\frac{1}{2}$ mole di azoto e $\frac{3}{2}$ moli di idrogeno;

$$\text{Moli di } \text{NH}_3 \text{ iniziali} \quad \frac{1,50 \text{ (g)}}{17,03 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 8,81 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Moli di } \text{NH}_3 \text{ che si dissociano} \quad 8,81 \times 10^{-2} \times 0,15 = 1,32 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Moli di } \text{N}_2 \text{ prodotte} \quad 1,32 \cdot 10^{-2} \times \frac{1}{2} = 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moli di } \text{H}_2 \text{ prodotte} \quad 1,32 \cdot 10^{-2} \times \frac{3}{2} = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Bisogna ora calcolare la pressione totale e le pressioni parziali. Per calcolare la pressione totale devo calcolare il numero di moli di NH_3 rimasta all'equilibrio

$$8,81 \cdot 10^{-2} \text{ (mol)} - 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ (mol)} = 7,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol di } \text{NH}_3 \text{ che non ha reagito}$$

Il sistema contiene in totale $0,66 \cdot 10^{-3} + 1,98 \cdot 10^{-2} + 7,49 \cdot 10^{-2} = 0,101$ mol

Ciò permette di ricavare la pressione totale della miscela di gas, ricordando che:

$$P_{\text{TOT}} = (n_{\text{TOT}} \times R \times T) / V$$

dove n_{TOT} = numero di moli complessivo della miscela di gas all'equilibrio

$$P_{\text{tot}} = \frac{0,101 \text{ (mol)} \times 0,082 \text{ (dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 448 \text{ (K)}}{1,50 \text{ (dm}^3)} = 2,47 \text{ atm}$$

La pressione parziale P_i di ciascun gas può essere ottenuta considerando che:

$$P_i = x_i P_{\text{TOT}} \quad \text{dove } x_i = n_i / n_{\text{TOT}} \quad \text{dove } n_i = \text{numero di moli del gas } i$$

$$P_{(\text{H}_2)} = \frac{1,98 \cdot 10^{-2}}{0,101} \times 2,47 \text{ atm}$$

$$P_{(\text{N}_2)} = \frac{6,6 \cdot 10^{-3}}{0,101} \times 2,47 \text{ atm}$$

$$P_{(\text{NH}_3)} = \frac{7,5 \cdot 10^{-2}}{0,101} \times 2,47 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{(\text{H}_2)}^3 P_{(\text{N}_2)}}{P_{(\text{NH}_3)}^2} = 5,43 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^2$$

In un recipiente di $1,00 \text{ dm}^3$ è contenuto NO_2 alla pressione di $0,105 \text{ atm}$ e alla temperatura di 298 K . Il gas viene scaldato nel medesimo recipiente a 843 K . Ha luogo la reazione in fase gassosa:



All'equilibrio la pressione totale è $0,360 \text{ atm}$. Calcolare la K_p della reazione.

Se indico con 1 le condizioni iniziali e con 2 le condizioni finali, considerando che il volume non cambia, posso dire che:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

e calcolare la pressione di NO_2 a 843 K :

$$\frac{0,105 \text{ (atm)} \times 843 \text{ (K)}}{298 \text{ (K)}} = 0,297 \text{ atm}$$

la pressione totale all'equilibrio sarà data da $P = P(\text{NO}) + P(\text{NO}_2) + P(\text{O}_2)$ dove $P(\text{O}_2) = \frac{1}{2} P(\text{NO})$ e $P(\text{NO}_2) = 0,297 - P(\text{NO})$. Se indico con x la pressione di NO all'equilibrio:

$$0,360 \text{ atm} = (0,297 - x) \text{ atm} + x \text{ (atm)} + \frac{1}{2} x \text{ (atm)}$$

$$x = P(\text{NO}) = 0,126 \text{ atm}; P(\text{NO}_2) = 0,171 \text{ atm}; P(\text{O}_2) = 0,063 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(0,063 \text{ atm})^{1/2} \times 0,126 \text{ (atm)}}{0,171 \text{ (atm)}} = 0,185 \text{ atm}^{1/2}$$

La reazione: $\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + 3/2\text{O}_2$ ha una costante K_p pari a $3,50 \text{ atm}^{3/2}$. Si introducono $10,0 \text{ g}$ di KClO_3 in un recipiente da 1 dm^3 e si porta la temperatura a 373 K . Calcolare la massa di tutte le specie all'equilibrio.

In questo caso l'unica specie gassosa è O_2 e quindi $K_p = P^{3/2}(\text{O}_2)^{3/2} = 3,50 \text{ atm}^{3/2}$.

Posso perciò ricavare: $P(\text{O}_2) = K_p^{2/3} = 2,31 \text{ atm}$.

Sapendo che $PV = nRT$ ricavo le moli di O_2 , che sono pari a $0,0753$ e la sua massa ($2,41 \text{ g}$).

Le moli di KCl sono $2/3$ quelle di O_2 , ossia $0,0502$, pari a $3,75 \text{ g}$.

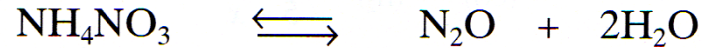
Le moli di KClO_3 all'equilibrio sono: uguali alle sue moli iniziali diminuite delle moli che hanno reagito. Queste ultime saranno uguali alle moli di KCl formatosi.

Le moli di KClO_3 saranno perciò:

$$\frac{10,0 \text{ (g)}}{122,6 \text{ (g mol}^{-1})} - 0,0502 \text{ (mol)} = 0,0314 \text{ mol} \quad \text{dove } 122,6 \text{ g mol}^{-1} \text{ è il PM di } \text{KClO}_3$$

$0,0314 \text{ mol}$ corrispondono a
 $3,85 \text{ g}$

NH_4NO_3 si decompone per riscaldamento secondo la reazione:



20,0 g del sale sono messi in un recipiente di 10,0 dm³, inizialmente vuoto, e quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio a 500 K la pressione nel recipiente è 1,50 bar. Calcolare K_p della reazione e la composizione in peso della miscela d'equilibrio.

Le specie gassose all'equilibrio sono N_2O e H_2O e si trovano in rapporto molare 1 : 2; per conseguenza anche le loro pressioni parziali saranno nello stesso rapporto e quindi la pressione parziale di N_2O è 0,500 bar e quella di H_2O è 1,00 bar.

Ricordandosi di convertire i bar in atmosfere (1 Atm = 1,01 bar), posso calcolare K_p

$$K_p = P_{(\text{H}_2\text{O})}^2 (\text{atm})^2 \times P_{(\text{N}_2\text{O})} (\text{atm}) = \left(\frac{1,00}{1,01} \right)^2 (\text{atm})^2 \times \frac{0,500}{1,01} (\text{atm}) = 0,485 \text{ atm}^3$$

Dall'equazione dei gas ideali posso ricavare le moli di N_2O ($n = PV / RT$)

$$\frac{0,500}{1,01} (\text{atm}) \times \frac{10,0 (\text{dm}^3)}{0,0821 (\text{dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 500 (\text{K})} = 0,121 \text{ mol}$$

Le moli di H_2O saranno il doppio (0,242 mol) e moltiplicando il numero di moli di H_2O e N_2O per i loro pesi molecolari posso trovare la quantità in grammi di entrambi (H_2O : 4,36 g; N_2O : 5,32 g). Per differenza trovo la massa di NH_4NO_3 che non ha reagito (10,32 g).

Obiettivi minimi

- 1) Sapere il concetto di equilibrio chimico
- 2) Saper scrivere la legge di azione di massa per un equilibrio chimico
- 3) Sapere la differenza tra quoziente di reazione e costante di equilibrio.
- 4) Sapere applicare il principio di Le Châtelier
- 5) Sapere calcolare le specie all'equilibrio utilizzando la costante di e le condizioni iniziali di reazione.