



Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Esercizi su Equilibri Chimici Gassosi

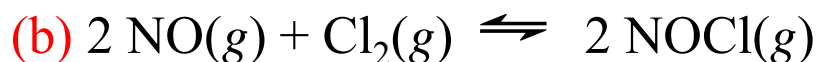
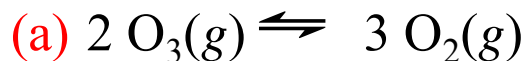
Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>



Scrivere l'espressione della costante di equilibrio K_c per le seguenti reazioni:



Risposta:

Usando la legge di azione di massa, si scrivono le espressioni come quoziente con al numeratore il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e al denominatore il prodotto dei reagenti. Ogni termine è innalzato a una potenza pari al coefficiente stechiometrico dell'equazione chimica bilanciata.

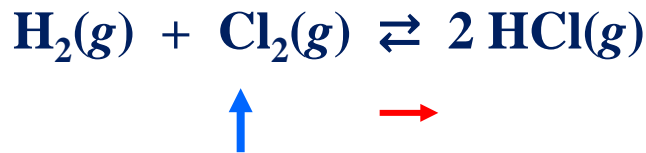
$$(a) \quad K_c = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{O}_3]^2}, \quad (b) \quad K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}, \quad (c) \quad K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$



Esercizio 2 - Principio di Le Châtelier - Effetto della concentrazione sull'equilibrio.

3

Data la reazione di sintesi dell'acido cloridrico dagli elementi, qual è l'effetto dell'aggiunta di cloro alla miscela di equilibrio?



Soluzione:

Il quoziente di reazione vale

Se espresso in concentrazione:

$$Q = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

$K > Q$ causa uno spostamento a destra per aumentare Q

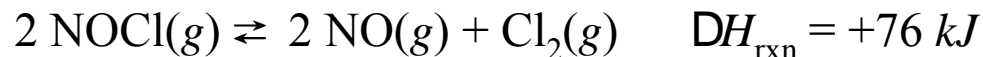
$K < Q$ causa uno spostamento verso sinistra per diminuire Q

Se aumenta Cl_2 , $K > Q$ e perciò la reazione si sposta a destra



Esercizio 3

Considerare il seguente equilibrio

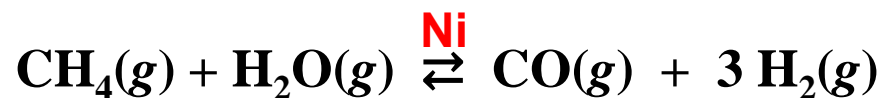


Riempire la seguente tabella, con le espressioni aumenta, diminuisce e nessuno, rispettivamente, per indicare qual è l'effetto della variazione imposta all'equilibrio sulle concentrazioni delle specie presenti e sulla K_c .

Cosa succede se si	effetto su $[\text{NOCl}]$	effetto su $[\text{Cl}_2]$	effetto su K_c
(a) rimuove del NO	diminuisce	aumenta	nessuno
(b) aggiunge del NOCl	aumenta	aumenta	nessuno
(c) alza la temperatura	diminuisce	aumenta	aumenta
(d) aumenta la pressione sul sistema	aumenta	diminuisce	nessuno



L'idrogeno usato per produrre l'ammoniaca si prepara dalla reazione:



Cosa succederà alla miscela di reazione all'equilibrio a $T = \text{cost.}$ se:

- a. Si rimuove $\text{H}_2\text{O}(g)$.
- b. Si aggiunge un gas inerte.
- c. Si rimuove $\text{CO}(g)$.
- d. Si rimuove il catalizzatore Ni.

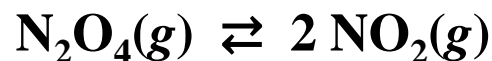
E se :

- e) Si alza la temperatura.



Esercizio 5

Ad una particolare temperatura, $K_p = 0.133 \text{ atm}$ per la reazione



Quale delle seguenti condizioni corrispondono alla posizione dell'equilibrio?

- | | |
|---|---|
| a. $p_{\text{NO}_2} = 0.144 \text{ atm},$ | $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.156 \text{ atm}$ |
| b. $p_{\text{NO}_2} = 0.175 \text{ atm},$ | $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.102 \text{ atm}$ |
| c. $p_{\text{NO}_2} = 0.056 \text{ atm},$ | $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.048 \text{ atm}$ |
| d. $p_{\text{NO}_2} = 0.064 \text{ atm},$ | $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.0308 \text{ atm}$ |

Soluzione:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0.133$$

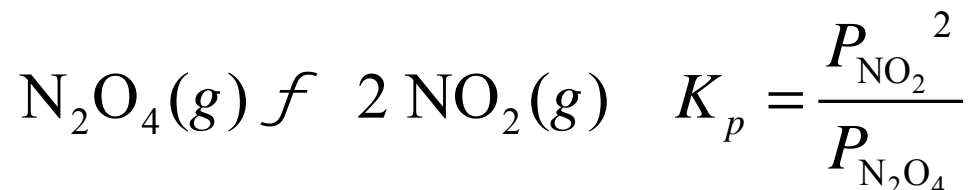


Esercizio 6

7

Calcolare la K_p a 25 °C per l'equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ dai DG_f^0

Soluzione:



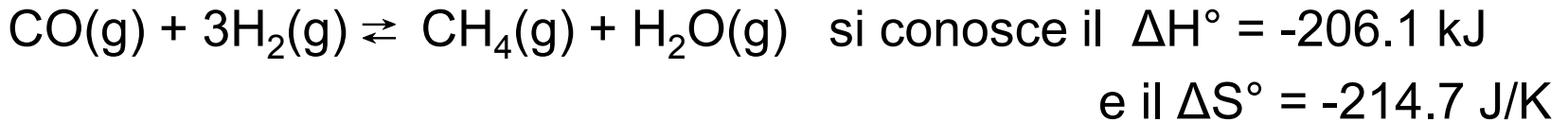
$$\text{DG}_f^0 = 2\text{DG}_f^0(\text{NO}_2, \text{g}) - \text{DG}_f^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 4730 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p = - \frac{\text{DG}_f^0}{RT} = - \frac{4730 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = - 1.91$$

$$K_p = 0.15$$



Per la reazione:



La costante di equilibrio per questa reazione a 344 K è:

- A) 1.74×10^{46} B) 1.21×10^{20} C) 3.46×10^{42} D) 8.28×10^{-21}

Soluzione:

La costante di equilibrio è legata alla variazione dell'Energia Libera DG, che per una reazione è data dai due bilanci energetici DH° e TDS°:

$$\text{DG}^\circ_{\text{rxn}} = \text{DH}^\circ_{\text{rxn}} - T\Delta\text{S}^\circ_{\text{rxn}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Si usano i due valori dati per calcolare DG° per la reazione a 344K,

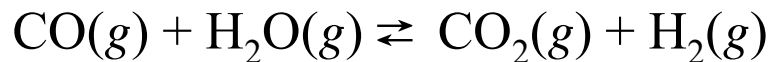
$$\dots \text{DG}^\circ = -206.1 \text{ kJ} - (344 \text{ K})(-0.2147 \text{ kJ/K}) = -132.24 \text{ kJ} \quad \text{da cui}$$

$$\ln K = -(\text{DG}^\circ)/RT = -(-132240 \text{ J/mol}) / (8.314 \text{ J/mol K})(344\text{K}) = 46.239$$



Esercizio 8

Il seguente sistema reagente ha una $K_c = 9.42 \cdot 10^5$



Quando una certa miscela di specie reagenti raggiunge l'equilibrio, le concentrazioni sono: $[\text{CO}] = 7.01 \cdot 10^{-7}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.796$, e $[\text{CO}_2] = 0.636$. Qual è la concentrazione del gas idrogeno nella miscela d'equilibrio?

Soluzione:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}, \quad \text{che per trasposizione fornisce}$$

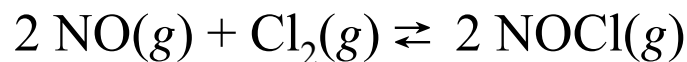
$$[\text{H}_2] = K_c \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2]} = 9.42 \cdot 10^5 \times \frac{7.01 \cdot 10^{-7} \times 0.796}{0.636} = \underline{\underline{0.826 \text{ M}}}$$

= concentrazione molare di H₂ gas nella miscela d'equilibrio.



Esercizio 9

Il seguente sistema reagente ha una $K_p = 8.62$



Quando una certa miscela di specie reagenti raggiunge l'equilibrio, le pressioni sono: $p(\text{Cl}_2) = 0.501 \text{ atm}$ e $p(\text{NOCl}) = 0.661 \text{ atm}$. Quanto vale la pressione parziale dell'NO nella miscela?

Soluzione:

$$K_p = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{p_{\text{NO}}^2 \times p_{\text{Cl}_2}} \quad \text{che, recuperando NO, fornisce:}$$

$$p_{\text{NO}}^2 = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{K_p \times p_{\text{Cl}_2}} = \frac{(0.661)^2}{8.62 \times 0.501} = 0.101 \quad , \text{ da cui } p_{\text{NO}} = \underline{\underline{0.318 \text{ atm}}}$$

pressione parziale (in atm) di NO nella miscela d'equilibrio.



Esercizio 10

0.0705 *mol* di NO₂ vengono introdotte in un recipiente da 1.00-L e lasciate reagire in base all'equazione:



All'equilibrio si sono formate 0.0304 *mol* di ossigeno gas. Qual è il valore di K_c per la reazione?

Soluzione:	NO₂	NO	O₂
inizialmente	0.0705	0	0
variazione	- 2x	+2x	+x
all'equilibrio	0.0705 - 2x	2x	x

Ma [O₂] è fornito dal problema come 0.0304 *mol*·L⁻¹ = 0.0304 M, per cui questo è x. Quindi 2x = 0.0608 e 0.0705 - 2x = 0.0705 - 0.0608 = 0.0097 per l'NO₂. Quindi, inserendo il tutto nella costante si ha:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0.0608)^2 \times 0.0304}{(0.0097)^2} = \underline{\underline{1.19}}$$



Esercizio 11

Dato il valore di K_c of $6.0 \cdot 10^{-7}$ per una ipotetica reazione



e partendo da una concentrazione di AB di 0.250 M (e nient'altro), quale saranno le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio?

Risposta:	AB	A₂	B₂
inizialmente	0.250	0	0
variazione	-2x	+x	+x
all'equilibrio	0.250 - 2x	x	x

Ma la costante di equilibrio è piccola rispetto alla concentrazione [AB] per cui x sarà anch'essa molto piccola e $0.250 - 2x$ sarà circa 0.250 . La K_c quindi diventa:

$$K_c = \frac{(x)(x)}{(0.250 - 2x)^2} = 6.0 \times 10^{-7} \quad @ \quad \frac{x^2}{0.250^2}$$

Estraendo la radice quadrata sui due membri, si ha $x = 1.94 \cdot 10^{-4}$. Così

$$[\text{A}_2] = [\text{B}_2] = 1.94 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{AB}] = 0.250 - (3.87 \cdot 10^{-4}) = 0.250 \text{ M}.$$



Esercizio 12

Nella sintesi dell'ammoniaca da azoto e idrogeno,



$K_c = 9.60$ a 300°C . Calcolare la K_p per la reazione a questa temperatura.

Risposta:

La relazione tra K_c e K_p è

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{Dn}$$

Per applicare quest'equazione, si deve determinare Dn confrontando il numero di moli del prodotto con il numero di moli dei reagenti.

Ci sono due moli di prodotti gassosi (2NH_3) e quattro moli di reagenti gassosi ($1 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$). Perciò, $Dn = 2 - 4 = -2$. La temperatura, T , è $273 + 300 = 573 \text{ K}$. R vale $0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Usando $K_c = 9.60$, perciò si ha:

$$K_p = K_c (RT)^{Dn} = (9.60)(0.0821 \cdot 573)^{-2} = \frac{(9.60)}{(0.0821 \cdot 573)^2} = 4.34 \cdot 10^{-3}$$



Esercizio 13

Del SO_2Cl_2 puro viene introdotto in un recipiente da 1.00-L ad una pressione di 0.428 atm e lasciato decomporre. Si sa che per questa reazione la K_p vale 0.271,



Quanto vale la pressione parziale di ognuno dei tre gas e la pressione totale della miscela reagente quando la reazione raggiunge l'equilibrio?

Soluzione:	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
inizialmente	0.428 atm	0	0
variazione	-x	+x	+x
all'equilibrio	0.428 - x	x	x

L'espressione della K_p è quindi $(x)(x)/(0.428 - x) = 0.271$. Bisogna risolvere rispetto ad x l'equazione quadratica: $x^2 + 0.271x - 0.116 = 0$. Le due soluzioni sono $x = 0.231$ e $x = -1.004$. Eliminando il valore negativo e sostituendo nei valori all'equilibrio si ha: $p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0.428 - 0.231 = 0.197$ atm e $p(\text{SO}_2) = p(\text{Cl}_2) = 0.231$ atm.

La pressione totale della miscela è perciò $P = 0.197 + 0.231 + 0.231 =$
0.659 atm.




Esercizio 14

Un sistema chiuso, inizialmente contenente $1.000 \cdot 10^{-3} M$ di H_2 e $2.000 \cdot 10^{-3} M$ di I_2 a $448 \text{ }^\circ\text{C}$, viene lasciato raggiungere l'equilibrio. L'analisi della miscela d'equilibrio mostra che la concentrazione di HI è $1.87 \cdot 10^{-3} M$. Calcolare K_c a $448 \text{ }^\circ\text{C}$ per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

Soluzione:

Costruire una tabella per trovare le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie e quindi usarle per calcolare la costante di equilibrio.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
Iniziale	$1.000 \cdot 10^{-3} M$		$2.000 \cdot 10^{-3} M$		0
Variazione					$1.87 \times 10^{-3} M$
Equilibrio					$1.87 \times 10^{-3} M$



Si calcola la variazione nella concentrazione di HI , data dalla differenza tra i valori all'equilibrio e i valori iniziali:

$$\text{Variazione in } [HI] = 1.87 \cdot 10^{-3} M - 0 = 1.87 \cdot 10^{-3} M$$



Esercizio 14 (cont)

Si usano i coefficienti nell'equazione bilanciata per correlare la variazione di [HI] alle variazioni di [H₂] e [I₂] (che sono uguali):

$$\frac{\Delta [HI]}{1.87 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol HI}}{\text{L}}} = \frac{\Delta [H_2]}{2 \cdot 0.935 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2}{\text{L}}} = 0.935 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2}{\text{L}}$$

Si calcolano le concentrazioni di equilibrio di H₂ e I₂ (conc. equilibrio = conc. iniziale – conc. consumata) e si riempie la tabella dei bilanci di massa.:

$$[H_2] = 1.000 \cdot 10^{-3} M - 0.935 \cdot 10^{-3} M = 0.065 \cdot 10^{-3} M$$

$$[I_2] = 2.000 \cdot 10^{-3} M - 0.935 \cdot 10^{-3} M = 1.065 \cdot 10^{-3} M$$

	H ₂ (g)	+ I ₂ (g)	⇌ 2HI(g)
Iniziale	1.000 · 10 ⁻³ M	2.000 · 10 ⁻³ M	0 M
Variazione	-0.935 · 10 ⁻³ M	-0.935 · 10 ⁻³ M	1.87 · 10 ⁻³ M
Equilibrio	0.065 · 10 ⁻³ M	1.065 · 10 ⁻³ M	1.87 · 10 ⁻³ M

Si usa quindi l'espressione della costante di equilibrio per calcolarla:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.87 \cdot 10^{-3})^2}{(0.065 \cdot 10^{-3})(1.065 \cdot 10^{-3})} = 51$$

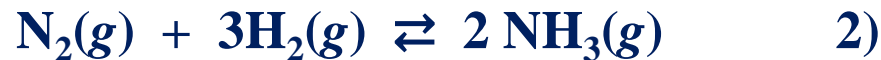


Esercizio 15

Conoscendo che a 700 K, il valore di K_p per la reazione:



vale 54.0 e che il valore di K_p per la reazione:



vale a $1.04 \cdot 10^{-4}$, determinare il valore di K_p per la reazione:



Soluzione: Non si può semplicemente sommare le prime due equazioni per ottenere la terza. Bisogna manipolarle in modo che la somma dia l'equazione desiderata.

Allo scopo basta invertire la seconda e moltiplicare per 3 la prima e quindi sommare. Tenendo conto che la differenza di DG corrisponde ad un rapporto nelle K_p si ha:

$$K_{p3} = \frac{(K_{p1})^3}{K_{p2}} = \frac{(54.0)^3}{1.04 \cdot 10^{-4}} = 1.51 \cdot 10^9$$



Esercizio 16

Per la reazione di sintesi dell'ammoniaca sono noti i seguenti valori di K_p al variare della temperatura:



T (°C)	K_p
300	$4.34 \cdot 10^{-3}$
400	$1.64 \cdot 10^{-4}$
450	$4.51 \cdot 10^{-5}$
500	$1.45 \cdot 10^{-5}$
550	$5.38 \cdot 10^{-6}$
600	$2.25 \cdot 10^{-6}$

- Per ottenere NH_3 meglio lavorare a alta T ?
- La reazione è eso- o endo-termica?
- Quanto vale il DH della reazione?