

ESERCITAZIONE EQUILIBRIO

Soluzioni degli esercizi

Strategia di svolgimento degli esercizi

In tutti gli esercizi ci viene chiesto di calcolare la costante di equilibrio di una reazione ad una determinata temperatura. Quindi ci viene chiesto se, date alcune condizioni di concentrazione di reagenti e prodotti nel nostro sistema, queste sono tali per cui il sistema è all'equilibrio. Infine ci viene chiesto di calcolare le concentrazioni all'equilibrio.

Per determinare la costante di equilibrio K ci serviamo della relazione

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (1)$$

ovvero

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (2)$$

La variazione di energia libera standard per la reazione si ricava per differenza della somma delle energie libere standard di formazione dei prodotti meno la somma delle energie libere standard di formazione dei reagenti:

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \sum_i c_i \Delta G_{i(\text{prodotti})}^\circ - \sum_i c_i \Delta G_{i(\text{reagenti})}^\circ \quad (3)$$

dove c_i è il coefficiente stechiometrico.

Una volta determinata K , verifichiamo se la reazione, date le concentrazioni di reagenti e prodotti, si trova all'equilibrio. Calcoliamo il quoziente di reazione Q per una reazione del tipo

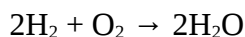


$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4)$$

Se Q ha un valore uguale a quello della costante K allora la reazione è all'equilibrio. Se Q è minore di K , evidentemente, per arrivare all'equilibrio, è necessario che il valore del numeratore nella frazione aumenti a discapito del denominatore, e, quindi, che le concentrazioni dei prodotti aumentino. Se Q è maggiore di K , per contro, la reazione evolverà verso i reagenti.

Per il calcolo delle concentrazioni all'equilibrio occorre tenere in considerazione la stechiometria della reazione. La concentrazione delle specie che si stanno trasformando dovrà diminuire e quella delle specie che si formano dovrà aumentare. Le quantità da sottrarre e da aggiungere dipenderanno dalla stechiometria della reazione.

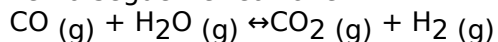
Ad esempio:



Per ogni quantità x di moli di O_2 che si trasformano, ve ne sarà una quantità $2x$ di H_2 che scompare per formare una quantità $2x$ di H_2O .

ESERCIZIO 1

Per la seguente reazione:



Determinare la costante di equilibrio a 600°C essendo noti:

$$\Delta G^\circ_f(\text{CO (g)}) = -137.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2 \text{ (g)}) = -394.36 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O (g)}) = -228.59 \text{ kJ/mol}$$

Se a 600°C in un reattore di volume pari a 25 L si introducono 0.2 moli di CO, 0.1 moli di H₂O, 0.5 moli di CO₂ e 0.4 moli di H₂ stabilire se il sistema è all'equilibrio giustificando la risposta.

Se non è indicare in quale direzione evolverà la reazione e determinare le concentrazioni delle specie all'equilibrio.

Calcoliamo la costante K usando la (2) e la (3):

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -28.67 \text{ KJ/mol}$$

$$\ln K = \frac{28670 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}} = 3,95$$

$$K = 1,37$$

Quindi calcoliamo il quoziente di reazione Q. Ricordo che la concentrazione molare si esprime come moli sul volume (in litri).

$$Q = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 10$$

Quindi $Q > K$. La reazione non è all'equilibrio e si evolverà verso i reagenti.

Calcoliamo le concentrazioni all'equilibrio. La stechiometria della reazione ci dice che per ogni mole di CO e di H₂O vengono prodotte una mole di CO₂ e una mole di H₂. Siano x le moli di CO₂ che si trasformano nei reagenti, saranno x anche le moli di H₂ a trasformarsi nei reagenti. Si formeranno quindi x moli di CO e x moli di acqua.

Le concentrazioni all'equilibrio saranno quindi:

$$K = \frac{[0,016 - x][0,02 - x]}{[0,008 + x][0,004 + x]} = 1,37 \quad (1.1)$$

Che è una equazione di secondo grado con le seguenti soluzioni:

$$x_1 = 0.00508; x_2 = -0.14681$$

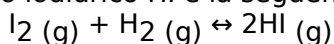
x_2 , se aggiunta alle concentrazioni di CO e H₂O, fornisce concentrazioni negative, ed è quindi una soluzione da scartare. Sostituendo il valore di x_1 alla x nella relazione dell'equilibrio (1.1) otteniamo invece 1,37 con concentrazioni tutte positive.

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

0,01092 M per CO₂, 0,01492 M per H₂, 0,01308 M per CO e 0,00908 M per H₂O

ESERCIZIO 2

La reazione di produzione dell'acido iodidrico HI è la seguente:



a) Determinare la costante di equilibrio a 450°C essendo noto:

$$\Delta G^\circ_f(\text{HI} (\text{g})) = 1.7 \text{ kJ/mol}$$

b) Calcolare la composizione di equilibrio a 450°C se inizialmente in un reattore di volume pari a 50 L vengono introdotte 3 moli di H₂, 2 moli di I₂ e 0.5 moli di HI.

c) Illustrare qualitativamente l'effetto di una diminuzione della pressione totale sul sistema una volta che ha raggiunto l'equilibrio.

Calcoliamo la costante K:

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = 3,4 \text{ KJ/mol}$$

$$\ln K = \frac{-3400 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 723 \text{ K}} = -0,56 \quad K = 0,57$$

Il quoziente di reazione è invece

$$Q = \frac{[0,01]^2}{[0,06][0,04]} = 4,17 \cdot 10^{-2}, \text{ valore più piccolo di } K$$

Per calcolare la concentrazione all'equilibrio occorre considerare che per ogni mole di I₂ e di H₂ consumate, se ne producono 2 di HI. La variazione delle concentrazioni all'equilibrio sarà quindi la seguente

$$K = \frac{[0,01+2x]^2}{[0,06-x][0,04-x]} = 0,57$$

$$x_1 = 0.010; x_2 = -0.038$$

Per lo stesso motivo visto nell'esercizio precedente, la soluzione x₂ è da scartare.

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi

HI 0,03 M; H₂ 0,05 M; I₂ 0,03M.