

SCHEDA 5 – EQUILIBRI

Quando il sistema, ad esempio la reazione $2A + B = 3C$ si trova in equilibrio, la composizione del sistema è definita dalla **costante d'equilibrio K**, che può essere espressa in funzione delle pressioni parziali (K_p) o delle concentrazioni (K_c) dei componenti.

$$K_p = \frac{(p_C)_{eq}^3}{(p_A)_{eq}^2 (p_B)_{eq}}$$

K è costante a T costante, ed è in relazione con ΔG° secondo l'equazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ da cui si può osservare che quando $\Delta G^\circ = 0$ e il sistema è in equilibrio in condizioni standard, $K = 1$.

Se il sistema non è in equilibrio, la sua composizione è descritta dal **quoziente di reazione Q**, definito, per la stessa reazione di prima, come:

$$K_p = \frac{(p_C)^3}{(p_A)^2 (p_B)}$$

in cui i valori delle pressioni parziali sono quelle presenti nel sistema nell'istante considerato, quindi NON di equilibrio. Nel corso di un processo spontaneo i valori di ΔG e di Q variano: ΔG tende a zero e Q tende a K.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = RT \ln (Q/K)$$

In base al **principio di Le Chatelier**, un sistema in equilibrio risponde ad ogni perturbazione opponendosi agli effetti di questa. Ne consegue che, aumentando la pressione, la reazione procede dalla parte in cui vi sono meno moli gassose; se si aggiunge un componente il sistema tende a farlo reagire mentre se lo si sottrae tende a riformarlo (**legge di azione di massa**). Per la **legge di Van't Hoff** un aumento di temperatura fa aumentare K per le reazioni endotermiche mentre la fa diminuire per reazioni esotermiche.

Nel caso di equilibri eterogenei solido-gas, solo le pressioni parziali dei gas compaiono nella K_p , dato che quelle dei solidi sono costanti a T costante; negli equilibri solido-liquido la K_c contiene solo le concentrazioni delle specie in soluzione.

PROBLEMI

Calcolare K_p per la reazione $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ a 650 K.

[R. 96]

Dire in che direzione si sposterà l'equilibrio $N_2O_{4(g)} = 2 NO_{2(g)}$ per effetto 1) di un aumento di pressione; 2) di un'aggiunta di $N_2O_{4(g)}$.

Per una data reazione in fase gas $A + 3B = 2C$ si ha $\Delta G^\circ_{298K} = +0,19$ kJ. Sapendo che in un dato istante $p_A = 0,698$ atm, $p_B = 3,021$ atm e $p_C = 10,15$ atm, dire se il sistema evolverà verso destra (formazione ulteriore di C), verso sinistra oppure si troverà all'equilibrio.

[R. $Q > K$, sinistra]

Usando dati reperibili sulla tavola periodica, calcolare il valore di K_{eq} a 25°C per l'equilibrio gassoso $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l_{iq})$. Calcolare anche il valore di K_{eq} a 1500°C per la stessa reazione.

[R. 4×10^{41} ; 0,76]

In un recipiente chiuso, mantenuto alla temperatura T, si introduce una certa quantità di $NaHCO_3$ solido e si lascia che si instauri l'equilibrio $2 NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$, la cui K_p alla temperatura T ha il valore di $9,4 \times 10^2$. Quale sarà la $p(CO_2)$ all'equilibrio?

[R. 30,66 atm]

Un recipiente chiuso contiene una certa quantità di $Ag_2O(s)$. Il recipiente viene portato a 450°C e si aspetta che si instauri l'equilibrio di decomposizione $Ag_2O(s) = 2 Ag(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$. Calcolare il valore della pressione nel recipiente all'equilibrio.

[R. 297 atm]

Calcolare a quale temperatura il sistema $I_{2(g)} = I_{2(s)}$ si troverà in equilibrio alla P di 1 atm.

[R. 158°C]

In un recipiente vengono introdotte 10 mol di $PCl_3(g)$, 20 mol di $Cl_{2(g)}$ e 4 mol di $PCl_{5(g)}$ e si porta il sistema a 650°C e alla pressione totale di 400 atm. Dire in che verso procederà la reazione $PCl_3(g) + Cl_{2(g)} = PCl_{5(g)}$ per raggiungere l'equilibrio.

[R. sinistra ($\Delta G = 22343$ J)]

Un recipiente da 5 L mantenuto alla temperatura di 890°C contiene 18 g di CaO solido e 1,42 atm di $CO_{2(g)}$. Dire quanti g di $CaCO_{3(s)}$ si formeranno all'equilibrio.

[R. 2,45 g]

Un sistema si trova in equilibrio; si constata che la formazione di ulteriore prodotto è favorita sia da una diminuzione di temperatura che da un aumento di pressione. Potrebbe trattarsi perciò di a) combustione completa di C; b) decomposizione di $NH_4Cl(s)$ in $HCl(g)$ e $NH_{3(g)}$; c) corrosione atmosferica del ferro. Scegliere spiegando.

[R. c]

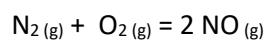
Un sistema è costituito dai gas A e B, con $p_A = p_B = 1$ atm, a T ambiente. Si scalda a 400°C e si osserva il verificarsi della reazione $A(g) + B(g) = C(g)$. All'equilibrio $P_{tot} = 1,5$ atm. Quanto vale $K_p^{400^\circ C}$?

[R. $K = 2$]

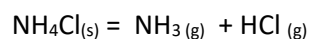
Il sistema $C_{(solido, grafite)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ si trova all'equilibrio a una data T. Qual è l'effetto sul sistema di ciascuna delle seguenti operazioni?

- sottrazione di CO₂
- aggiunta di grafite
- aumento della pressione
- aumento della temperatura

Discutere l'effetto, rispettivamente, di un aumento di T e di un aumento di P sulla posizione dell'equilibrio:



Calcolare la P_{tot} di equilibrio a 250°C per il sistema



ottenuto introducendo cloruro d'ammonio puro in un recipiente chiuso a 25°C.

[R. 0,085 atm]