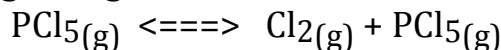


# Equilibrio chimico 2

## Equilibrio mobile e dissociazione

1)

All'interno di un recipiente inizialmente vuoto e del volume  $V = 1,0$  litri, si introduce 1 mole di  $\text{PCl}_5$  che, alla temperatura di  $230^\circ\text{C}$ , si dissocia secondo il seguente equilibrio omogeneo gassoso:



per il quale  $K_c = 2,3 \cdot 10^{-2}$ .

Si determini, sempre a  $T = 230^\circ\text{C}$ :

- la composizione del sistema (concentrazioni molari) all'equilibrio.
- la nuova composizione di equilibrio quando, alla situazione di cui al punto a) viene aggiunta 1,0 moli di  $\text{Cl}_2$ .
- variando il volume del recipiente, a partire dalla situazione a) determinare la pressione finale di equilibrio per raddoppiare le moli di prodotti

a) L'equilibrio in questione è omogeneo gassoso, quindi:

	$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$
moli iniziali	1	0	0
variazione	- x	+ x	+ x
moli finali	$1-x$	+ x	+ x

Il valore di  $x$  sarà quello che soddisfa la condizione di equilibrio, cioè le concentrazioni devono rispondere alla legge di azione di massa.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x^2}{1-x} \quad K_c \cdot V \cdot (1-x) = x^2$$

$$2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot (1-x) = x^2 \quad \text{cioè} \quad x^2 + 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot x - 2,3 \cdot 10^{-2} = 0 \quad \text{da cui } x = 0,14 \text{ mol}$$

Quindi le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{Cl}_2] = x/V = 0,14 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_3] = x/V = 0,14 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_5] = (1-x)/V = 0,86 \text{ mol/l}$$

b) Alla situazione d'equilibrio precedente aggiungiamo 1 mole di  $\text{Cl}_2$  gassoso. Il sistema non si trova più nella condizione di equilibrio e tenderà a ripristinarla opponendosi alla variazione imposta dall'esterno, quindi si avrà diminuzione di prodotti ed incremento del reagente.

	$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$
moli iniziali	0,86	0,14	1,14
variazione	+ y	- y	- y
moli finali	$0,86 + y$	$0,14 - y$	$1,14 - y$

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{0,14-y}{V} \cdot \frac{1,14-y}{V}}{\frac{0,86+y}{V}}$$

$$K_c \cdot V \cdot (0,86+y) = (0,14-y) \cdot (1,14-y) \quad y^2 - 1,303 \cdot y + 0,14 = 0 \quad y = 0,082$$

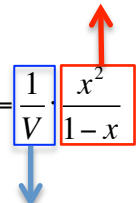
Quindi le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[Cl_2] = (1,14-0,082)/V = 1,058 \text{ mol/l}$$

$$[PCl_3] = (0,14-0,082)/V = 0,058 \text{ mol/l}$$

$$[PCl_5] = (0,86+0,082)/V = 0,942 \text{ mol/l}$$

c) Un aumento del numero di moli dei prodotti (e conseguente diminuzione del numero di moli di reagente) può avvenire, a T = cost. e senza introduzione di materia dall'esterno, se spostiamo l'equilibrio verso destra e questo può essere ottenuto se si rende più rarefatta (cioè meno densa) la miscela gassosa e quindi con diminuzione della pressione (e quindi aumento del volume).

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}} = \frac{\boxed{\frac{1}{V}} \cdot \boxed{\frac{x^2}{1-x}}}{\boxed{\frac{1}{V}}}$$


Se si vuole aumentare la quantità di prodotti, il termine bordato **in rosso** deve aumentare e di conseguenza quello **in blu** diminuire, cioè il V deve crescere.

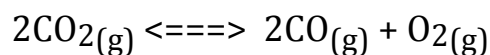
	PCl <sub>5</sub>	PCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
moli iniziali	0,86	0,14	0,14
variazione	- 0,14	+ 0,14	+ 0,14
moli finali	0,72	0,28	0,28

Quindi

$$K_c = \frac{1}{V^1} \cdot \frac{(0,28)^2}{0,72} \quad V = 4,73 \text{ litri}$$

2)

Alla temperatura di 2000°C e alla pressione di 1 atm, la CO<sub>2</sub> si dissocia secondo il seguente equilibrio omogeneo gassoso:



Alla temperatura data, la CO<sub>2</sub> è dissociata per 1,8% (cioè il grado di dissociazione vale  $\alpha = 0,018$ ). Calcolare il K<sub>p</sub> della reazione.

Il grado di dissociazione è definito come:

$$\alpha = \frac{\text{moli}(\text{CO}_2)\text{dissociate}}{\text{moli}(\text{CO}_2)\text{iniziali}}$$

Possiamo esprimere la variazione di moli delle specie chimiche coinvolte in funzione di  $\alpha$ .

	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>
moli iniziali	n	0	0
variazione	- n $\alpha$	+ n $\alpha$	+ n $\alpha$ /2
moli finali	n- n $\alpha$	+ n $\alpha$	+ n $\alpha$ /2

Per determinare la K<sub>p</sub> dobbiamo ricavarci le pressioni parziali; dato che è nota la pressione totale, dobbiamo calcolarci le frazioni molari all'equilibrio di tutte le specie gassose.

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{TOT}}} = \frac{n - n\alpha}{n - n\alpha + n\alpha + n\alpha/2} = \frac{n - n\alpha}{n + n\alpha/2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2}$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{TOT}}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/2}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n_{\text{TOT}}} = \frac{\alpha/2}{1 + \alpha/2}$$

Sostituendo il valore di  $\alpha$  dato, si ottiene:

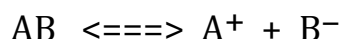
$$x(\text{CO}_2) = 0,973 \quad x(\text{CO}) = 0,018 \quad x(\text{O}_2) = 0,009$$

Quindi:

$$K_P = \frac{p(\text{CO})^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2} = P \frac{x(\text{CO})^2 x(\text{O}_2)}{x(\text{CO}_2)^2} = 2,9 \cdot 10^{-6}$$

3)

L'elettrolita debole AB in acqua si dissocia parzialmente secondo la seguente reazione:



Sapendo che  $7,45 \cdot 10^{-3}$  moli di questo elettrolita debole, disciolti in 1000 g di solvente (acqua) formano una soluzione la cui temperatura di inizio solidificazione è  $t' = -0,015^\circ\text{C}$ , calcolare il grado di dissociazione del composto AB. ( $K_{cr} = 1,86^\circ\text{Ckg/mol}$ ).

Il binomio di van't Hoff permette di tenere conto delle dissociazioni degli elettroliti nella valutazione delle proprietà colligative.

$$i = [1 + \alpha(v-1)]$$

Per la reazione data  $v = 2$  (due particelle prodotte dalla dissociazione)

Per le proprietà crioscopiche delle soluzioni, si ha:

$$t' = t_0 - \Delta T \quad \text{e quindi} \quad \Delta T = t_0 - t' = 0 - (-0,015) = 0,015^\circ\text{C}$$

dove:

$t'$  = temperatura di inizio congelamento della soluzione

$t_0$  = temperatura di congelamento del solvente puro

$\Delta T$  = abbassamento crioscopico

In particolare, per soluzioni a comportamento ideale, si ha:

$$\Delta T = k_{cr} \cdot m \cdot i = k_{cr} \cdot m \cdot [1 + \alpha(v-1)]$$

Quindi, in questo caso

$$i = (1 + \alpha)$$

$$m = 7,45 \cdot 10^{-3} / 1 \quad \Delta T = 0,015^\circ\text{C}$$

$$0,015 = 1,86 \cdot 7,45 \cdot 10^{-3} (1 + \alpha)$$

da cui  $\alpha = \mathbf{0,082}$  (AB è dissociato per l' 8,2 %)