



POLITECNICO
MILANO 1863

Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Esercitazione 7 – A.A. 2024/2025

✦ *Esercizio 1 – Kp*

Consideriamo la reazione:



Sapendo che all'equilibrio la pressione iniziale di HI è 8.2 atm e che la $K_p = 2.04 \cdot 10^{-2}$, calcolare le pressioni parziali dei composti all'equilibrio.

Soluzione

Possiamo poi scrivere il seguente sistema:

	HI	H ₂	I ₂
inizio	8.2 atm	-	-
equilibrio	8.2 – 2x atm	x	x

$$\text{quindi } K_p = 2.04 \cdot 10^{-2} = (P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}) / (P_{\text{HI}})^2 = x^2 / (8.2 - 2x)^2$$

risolvendo otteniamo $x = 0.91$

quindi $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0.91 \text{ atm}$ e $P_{\text{HI}} = 6.4 \text{ atm}$



✦ *Esercizio 2 – K_c e K_p*

Consideriamo la reazione:



In un recipiente del volume di 1L sono state introdotte 0.5 moli di PCl_5 alla temperature di 540K. Al raggiungimento dell'equilibrio abbiamo le seguenti quantità: $\text{PCl}_5 = 0.342$ mol, $\text{PCl}_3 = \text{Cl}_2 = 0.158$ mol. Calcolare la K_p e la K_c per l'equilibrio considerato.

Soluzione:

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

conoscendo il volume del recipiente, possiamo calcolare la concentrazione molare dei tre composti, una volta raggiunto l'equilibrio:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = 0.158 \text{ mol}/1\text{L} = 0.158 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = 0.342 \text{ M}$$

$$\text{quindi } K_c = 7 * 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Per trovare K_p usiamo la relazione $K_p = K_c * (RT)^{\Delta n}$ $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$$K_p = 7 * 10^{-2} (\text{mol/L}) * [0.082 (\text{atm L/mol K}) * 540(\text{K})] = 3.24 \text{ atm}$$



✦ *Esercizio 3 - Kc*

Quando 2.5 mol di H₂ e 1.8 mol di CO vengono mescolati in un contenitore chiuso del volume di 1 L a T = 130°C, reagiscono con la seguente reazione (da bilanciare):



All'equilibrio si ha: [H₂]_{eq} = 0.450 mol/L. Calcolare la Kc a T=130 °C.

Soluzione

Per la reazione in questione, indicando con X le moli di CO che reagiscono (che corrispondono alle moli di metanolo formate):



- Condizioni iniziali 2.5 e 1.8 moli

- Equilibrio 2.5 - 2X e 1.8 - X

Poiché all'equilibrio [H₂] = 0,450 M essendo V = 1 L si ha:

$$\text{mol H}_2 = 2.5 \text{ mol} - 2X = 0.450 \text{ mol}$$

$$X = 1.025 = \text{mol CH}_3\text{OH eq}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{eq}} = 1.025 \text{ M} \quad \text{CO all'equilibrio} = 1.8 - 1.025 = 0.775 \text{ mol} \quad [\text{CO}]_{\text{eq}} = 0.775$$

$$K_c = [\text{CH}_3\text{OH}] / ([\text{H}_2]^{2*} [\text{CO}]) = (1.025) / [(0.45)^2 * 0.775] = 6.53$$



✦ *Esercizio 4 - Spontaneità e T*

Industrialmente il metanolo (CH_3OH) viene prodotto secondo la reazione:



Il processo condotto a 500 K ed a tale temperatura $K_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$.

- a) Supponendo inizialmente $p_{\text{CO}}=5 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2}=5 \text{ atm}$ e $p_{\text{CH}_3\text{OH}}=0.1 \text{ atm}$, la reazione sarà spontanea verso destra o verso sinistra? (motivare)
- b) Della stessa reazione, riportare in grafico l'andamento di $\Delta G = f(T)$ e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard.
- c) Che effetto ha un aumento di temperatura sulla reazione e sulla K_p ?

a) $Q = 0.1 / [(5)^2] = 0.0008 < K_p$ equilibrio spostato verso i prodotti

b) $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^\circ (\text{CO}) = - 90.13 \text{ KJ/mol}$

$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 2S^\circ (\text{H}_2) - S^\circ (\text{CO}) = - 219.22 \text{ J/mole}$

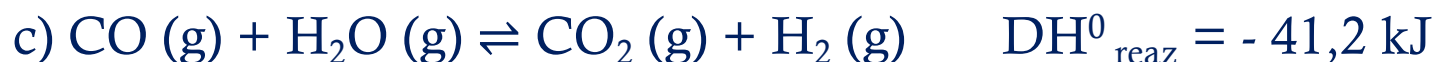
$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 411 \text{ K} \Rightarrow \text{Spontanea per } T < T_{eq} \text{ ovvero } T < 411 \text{ K}$

c) Essendo la reazione esotermica, un aumento di temperatura la sfavorisce e la K_p diminuisce



✦ *Esercizio 5 - Spontaneità, T e P*

Considerare le seguenti reazioni dal punto di vista termodinamico:



Un aumento di temperatura ha lo stesso effetto sulle tre reazioni? Un aumento di pressione favorisce tutte e tre le reazioni?

Svolgimento

Aumento di T:

a) reazione endotermica $\text{DH}^0_{\text{reaz}} > 0$ Keq aumenta con T;

b) reazione esotermica $\text{DH}^0_{\text{reaz}} < 0$ Keq diminuisce all'aumentare di T;

c) $\Delta\text{H}^0_{\text{reaz}} = -41,2 \text{ kJ}$, l'aumento di T fa retrocedere l'equilibrio e diminuire K.



✦ *Esercizio 5 – Spontaneità, T e P*

Aumento di P:

- a) aumento di moli gassose. Per Le Chatelier l'equilibrio si sposta a sinistra.
- b) diminuzione di moli gassose. Per Le Chatelier l'equilibrio si sposta a destra.
- c) $\Delta n_{\text{gas}} = 0$, nessuna influenza sull'equilibrio.



✦ *Esercizio 6 - K_p e legge di stato gas perfetti*

Il carbone reagisce con il vapor d'acqua ad alta temperatura in accordo con la seguente reazione:



In un reattore del volume di 10 L vengono introdotti 200 g di carbone e 5,5 mol di acqua ed il recipiente viene scaldato a 400°C. Sapendo che all'equilibrio sono presenti 2,2 mol di acqua, calcolare la K_p e i grammi di carbone ancora presenti.

SOLUZIONE

All'inizio le moli di C contenute nel reattore sono:

$$\text{mol C} = 200 \text{ g} / 12,011 \text{ g/mol} = 16.67 \text{ mol}$$

$$\text{mol H}_2\text{O} = 5,5 \text{ mol}$$

All'equilibrio le moli di H_2O sono 2,2

Possiamo calcolare le moli di H_2O che hanno reagito :

$$\text{mol H}_2\text{O reagite} = 5,5 \text{ mol} - 2,2 \text{ mol} = 3,3 \text{ mol}$$

Dalla stechiometria di reazione si evince che 3,3 moli di H_2O reagite consumano 3,3 mol di C e producono 3,3 mol di CO e 3,3 mol di H_2 . Pertanto la composizione del sistema all'equilibrio sarà:



✦ Esercizio 6 - K_p e legge di stato gas perfetti

	C(s) + H ₂ O (g)		CO (g) + H ₂ (g)	
Moli iniziali	16.67	5.5	0	0
Variazione	-3.3	-3.3	+3.3	+3.3
All'equilibrio	13.37	2.2	3.3	3.3

$$K_p = ((P_{H_2}) \times (P_{CO})) / P_{H_2O}$$

Conoscendo le moli dei singoli gas, il volume del reattore e la temperatura è possibile calcolare la pressione parziale dei singoli gas

$$P_{H_2O} = n_{H_2O}RT/V = (2.2 \text{ mol} \times 0.082 \text{ (1 x atm/K x mol)} \times 673 \text{ K}) / 10 \text{ L} = 12.14 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = P_{H_2} = (3.3 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ (1 x atm /K x mol)} \times 673 \text{ K}) / 10 \text{ L} = 18.21 \text{ atm}$$

$$K_p = (18,21 \text{ atm})^2 / 12.14 \text{ atm} = 27.31 \text{ atm}$$

$$\text{I grammi di C presenti all'equilibrio sono: } 13.37 \text{ mol} \times 12.011 \text{ g/mol} = 160.44 \text{ g}$$



✦ *Esercizio 6 – Kp e legge di stato gas perfetti*

Partendo da Kc

$$K_c = [\text{CO}] * [\text{H}_2] / [\text{H}_2\text{O}] = 0,33\text{M} * 0,33 \text{ M} / 0,22 \text{ M} = 0,495 \text{ M}$$

$$K_p = K_c * (\text{RT})^{\text{Dn}} \quad \text{Dn} = 1$$

$$K_p = 0,495 * (0,0821 * 673) = 27,3$$



✦ *Esercizio 7 – Van't Hoff*

Consideriamo la reazione: $\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClF} (\text{g})$

Sapendo che a 298K la $K_p=9.3 \cdot 10^9$ e che a 398K la $K_p=3.3 \cdot 10^7$

a) calcolare il ΔG° della reazione;

b) calcolare ΔH° e ΔS° a 298 K, ammettendo che siano indipendenti dalla temperatura tra 298 K e 398 K.

Soluzione:

a) Sappiamo che $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ quindi sostituendo i valori e usando $R=8.314 \text{ J/K mol}$
 $\Delta G^\circ = -51.4 \text{ kJ/mol}$

b) Se $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ma anche $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

allora $\ln K = [-\Delta H^\circ / RT] + [\Delta S^\circ / R]$ se consideriamo due temperature diverse

$\ln K_1 = [-\Delta H^\circ / RT_1] + [\Delta S^\circ / R]$ e $\ln K_2 = [-\Delta H^\circ / RT_2] + [\Delta S^\circ / R]$

se ammettiamo che ΔH° e ΔS° siano indipendenti dalla temperatura allora possiamo scrivere:

$\ln (K_2/K_1) = (-\Delta H^\circ / R) * (1/T_2 - 1/T_1)$ questa è l'EQUAZIONE DI VANT'HOFF

Risolviendo per $\Delta H^\circ = -55.6 \text{ kJ/mol}$

quindi possiamo trovare $\Delta S^\circ = (-\Delta G^\circ + \Delta H^\circ) / T = 4.2 \text{ J/Kmol}$



✦ *Esercizio 8 – Van't Hoff*

Consideriamo la reazione: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$

Calcolare la K_p alle temperature di 298K e 350K, sapendo che:

$\text{SO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -269.9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^\circ = -300 \text{ kJ/mol}$

$\text{O}_2 (\text{g}) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ = 0$

$\text{SO}_3 (\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -395.2 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^\circ = -370.4 \text{ kJ/mol}$

Soluzione

Possiamo facilmente calcolare per la reazione

$\Delta H^\circ = 2 * (-395.2 \text{ kJ/mol}) - 2 * (-269.9 \text{ kJ/mol}) = -196 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G^\circ = 2 * (-370.4 \text{ kJ/mol}) - 2 * (-300 \text{ kJ/mol}) = -140 \text{ kJ/mol}$

ma poiché $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ allora $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$ quindi a $T = 298\text{K}$ e usando per

$R = 8.314 \text{ J/K mol}$ troviamo che $K_p = 3.5 * 10^{24}$

usando l'equazione di van't Hoff possiamo scrivere

$\ln (K_{350}/K_{298}) = (\Delta H^\circ / R) * [(1/298) - (1/350)]$

quindi K_p a 350K = $2.7 * 10^{19}$



✦ *Esercizio 9 – Spontaneità Cambiamenti di stato*

Considerare la reazione: $\text{NH}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(l)}$

Sapendo che l'entalpia molare di fusione dell'ammoniaca solida è 5.65 kJ/mol e la sua entropia molare di fusione è 28.9 J/Kmol:

- a) Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per la fusione di 1.00 mole di NH_3 a 170 K.
- b) Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per la conversione di 3.60 moli di ammoniacasolida ad ammoniaca liquida a 170K.
- c) L'ammoniaca fonde spontaneamente a 170K?
- d) A quale temperatura l'ammoniaca solida e liquida sono in equilibrio tra loro, alla pressione di 1 atm?

SOLUZIONE

a) Per definizione, l'energia libera di Gibbs è: $G = H - TS$ quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Per conoscere il ΔG della fusione di 1.00 mole di ammoniaca a 170 K, basterà dunque sostituire i valori noti del ΔH e del ΔS nell' equazione riportata.

per 1 mol $\Delta G = [5.65 \text{ kJ/mol} - (28.9 \text{ J/K mol} \cdot 170 \text{ K})] \cdot 1 \text{ mol} = 737 \text{ J}$



✦ *Esercizio 9 – Spontaneità Cambiamenti di stato*

b) Conoscendo il ΔG_f relativo ad 1 mole di ammonica, basterà moltiplicare per n moli, per conoscere il ΔG_f di un qualunque numero n di moli.

per 3.6 mol $\Delta G = 737 \text{ J} * 3.6 = 2.65 \text{ kJ}$

c) $\Delta G > 0$; processo non spontaneo.

d) Perché le due fasi siano in equilibrio, $\Delta G = 0$. Se $\Delta G = 0$, $H - TS = 0$.

all'equilibrio: $T_{eq} = \Delta H / \Delta S = 196 \text{ K}$



✦ *Esercizio 10 – K_p*

La K_p per la reazione



vale 0.140 atm⁻¹ a 900 K.

La reazione viene effettuata in un reattore a 900 K fino al raggiungimento dell'equilibrio. Se le pressioni parziali della SO₂ e di O₂ sono rispettivamente pari a 0.100 atm e 1.200 atm, determinare la pressione parziale all'equilibrio di SO₃.

Soluzione

L'espressione della costante di equilibrio per la suddetta reazione è la seguente

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

Risolvendo l'equazione in funzione di P SO₃ e sostituendo i valori noti si ottiene:

$$P_{\text{SO}_3} = (K_p * P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2})^{1/2}$$

$$P_{\text{SO}_3} = [0.140 \text{ atm}^{-1} * (0.100)^2 \text{ atm} \times 1.200 \text{ atm}]^{1/2} = 0.041 \text{ atm}$$

