

## CAPITOLO 15 EQUILIBRIO CHIMICO

### 15.7

$$(a) \quad K_c = \frac{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

$$(b) \quad K_c = \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} \quad K_P = \frac{P_{\text{O}_3}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$$

$$(c) \quad K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} \quad K_P = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$$

$$(d) \quad K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$(e) \quad K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$(f) \quad K_c = [\text{O}_2] \quad K_P = P_{\text{O}_2}$$

### 15.8

$$(a) \quad K_P = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(b) \quad K_P = P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}$$

### 15.9

$$(a) \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NO}_2]^2[\text{H}_2]^7} \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^2 P_{\text{H}_2}^7}$$

$$(b) \quad K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2}{[\text{O}_2]^3} \quad K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$$

$$(c) \quad K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$(d) \quad K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$15.11 \quad K_c = \frac{[B]}{[A]}$$

(1) Con  $K_c = 10$ , i prodotti sono favoriti all'equilibrio. Poiché i coefficienti sia per A che per B sono uno, ci aspettiamo che la concentrazione di B sia 10 volte quella di A all'equilibrio. La scelta (a) è la migliore con 10 molecole di B ed 1 molecola di A.

(2) Con  $K_c = 0.10$ , i reagenti sono favoriti all'equilibrio. Poiché i coefficienti sia per A che per B sono uno, ci aspettiamo che la concentrazione di A sia 10 volte quella di B all'equilibrio. La scelta (d) è la migliore con 10 molecole di A ed 1 molecola di B.

Puoi calcolare  $K_c$  in ciascun caso senza conoscere il volume del recipiente perché il rapporto molare fra A e B è lo stesso. Il volume si eliderà nella espressione della  $K_c$ . Per calcolare la  $K_c$  serviranno soltanto le moli di ciascun componente.

**15.12** Nota che stiamo confrontando reazioni simili all'equilibrio – due reagenti che producono un prodotto, tutti con coefficienti uno nella equazione bilanciata.

(a) La reazione,  $A + C \rightleftharpoons AC$  presenta la costante di equilibrio più grande. Dei tre diagrammi, è quello che ha maggior prodotto presente all'equilibrio.

(b) La reazione,  $A + D \rightleftharpoons AD$  la costante di equilibrio più piccola. Dei tre diagrammi, è quello con la minor quantità di prodotto presente all'equilibrio.

**15.13** Quando l'equazione di una reazione reversibile viene scritta nella direzione opposta, la costante di equilibrio diventa il reciproco della costante di equilibrio originale.

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{4.17 \times 10^{-34}} = 2.40 \times 10^{33}$$

**15.14** Il problema afferma che il sistema è all'equilibrio, perciò sostituiamo semplicemente le concentrazioni all'equilibrio nella espressione della costante di equilibrio per calcolare la  $K_c$ .

**Passaggio 1:** Calcolare le concentrazioni dei componenti in mol/L. La molarità può essere calcolata semplicemente dividendo il numero di moli per il volume del pallone.

$$[H_2] = \frac{2.50 \text{ mol}}{12.0 \text{ L}} = 0.208 \text{ M}$$

$$[S_2] = \frac{1.35 \times 10^{-5} \text{ mol}}{12.0 \text{ L}} = 1.13 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H_2S] = \frac{8.70 \text{ mol}}{12.0 \text{ L}} = 0.725 \text{ M}$$

**Passaggio 2:** una volta che la molarità sono note,  $K_c$  può essere trovata sostituendo la molarità nell'espressione della costante di equilibrio.

$$K_c = \frac{[H_2S]^2}{[H_2]^2[S_2]} = \frac{(0.725)^2}{(0.208)^2(1.13 \times 10^{-6})} = 1.08 \times 10^7$$

Se ti dimentichi di convertire le moli in moli/litro, otterrai una risposta diversa? In quali circostanze le due risposte saranno le stesse?

**15.15** Usando l'Equazione (14.5) del testo:  $K_p = K_c(0.0821 T)^{\Delta n}$  dove,  $\Delta n = 2 - 2 = -1$   
 $T = (1273+273)K = 1546K$  e  $K_p = (2.24 \times 10^{22})(0.0821 \times 1546)^{-1} = 1.76 \times 10^{20}$

### 15.16

**Strategia:** La relazione fra  $K_c$  e  $K_p$  è data dall'Equazione (14.5) del testo. Qual è il cambiamento del numero di moli di gas da un reagente a un prodotto? Ricorda che  $\Delta n =$  moli di prodotti gassosi – moli reagenti

gassosi Che unità di temperature dovremo usare?

**Soluzione:** La relazione fra  $K_c$  e  $K_P$  è data dall'Equazione (14.5) del testo.

$$K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n}$$

Riorganizza l'equazione che correla  $K_P$  e  $K_c$ , risolvendola rispetto a  $K_c$ .

$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821T)^{\Delta n}}$$

Poiché  $T = 575 \text{ K}$  e  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ , abbiamo: 
$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821T)^{\Delta n}} = \frac{5.0 \times 10^{-4}}{(0.0821)(575 \text{ K})} = 1.1 \times 10^{-5}$$

**15.17** Possiamo scrivere l'espressione della costante di equilibrio dalla equazione bilanciata e sostituire al posto delle pressioni.

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{(0.050)^2}{(0.15)(0.33)} = 0.051$$

Dobbiamo conoscere la temperatura?

**15.18** Le espressioni della costante di equilibrio sono:

$$(a) \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$(b) \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$$

Sostituendo la concentrazione data all'equilibrio dà:

$$(a) \quad K_c = \frac{(0.25)^2}{(0.11)(1.91)^3} = 0.082$$

$$(b) \quad K_c = \frac{(0.25)}{(0.11)^{\frac{1}{2}}(1.91)^{\frac{3}{2}}} = 0.29$$

C'è una relazione fra i valori di  $K^c$  dalle parti (a) e (b)?

**15.19** L'espressione della costante di equilibrio per le due forme dell'equazione sono:

$$K_c = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} \quad \text{e} \quad K_c' = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}]^2}$$

La relazione fra le due costanti di equilibrio è 
$$K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{3.8 \times 10^{-5}} = 2.6 \times 10^4$$

$K_P$  può essere trovata come mostrato sotto.

$$K_P = K_c'(0.0821 T)^{\Delta n} = (2.6 \times 10^4)(0.0821 \times 1000)^{-1} = 3.2 \times 10^2$$

**15.20** Poiché i solidi puri non compaiono nell'espressione della costante di equilibrio, possiamo calcolare  $K_P$  direttamente dalla pressione dovuta soltanto a  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

$$K_P = P_{\text{CO}_2} = 0.105$$

Possiamo convertire  $K_P$  in  $K_c$  usando la seguente equazione.

$$K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821 T)^{\Delta n}}$$

$$K_c = \frac{0.105}{(0.0821 \times 623)^{(1-0)}} = 2.05 \times 10^{-3}$$

**15.21** Sostituiamo le pressioni date nella espressione del quoziente di reazione.

$$Q_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(0.223)(0.111)}{(0.177)} = 0.140$$

Il valore calcolato di  $Q_P$  è meno di  $K_P$  per questo sistema. Il sistema cambierà in modo da aumentare  $Q_P$  fintanto che diventa uguale a  $K_P$ . Per raggiungere questo, le pressioni di  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$  devono *aumentare*, e la pressione di  $\text{PCl}_5$  deve *diminuire*.

Saresti in grado di determinare la pressione finale di ciascun gas?

### 15.22

**Strategia:** Poiché sono quantità costanti, le concentrazioni dei solidi e dei liquidi non compaiono nelle espressioni della costante di equilibrio per i sistemi eterogenei. La pressione totale all'equilibrio data è dovuta sia a  $\text{NH}_3$  che a  $\text{CO}_2$ . Nota che per ogni 1 atm di  $\text{CO}_2$  prodotta, si formeranno 2 atm di  $\text{NH}_3$  per la stechiometria della equazione bilanciata. Usando questo rapporto, possiamo calcolare le pressioni parziali di  $\text{NH}_3$  e di  $\text{CO}_2$  all'equilibrio.

**Soluzione:** L'espressione della costante di equilibrio della reazione è  $K_P = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2}$

La pressione nel pallone (0.363 atm) è la somma delle pressioni parziali di  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

$$P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = 0.363 \text{ atm}$$

Poniamo la pressione parziale di  $\text{CO}_2 = x$ . dalla stechiometria della equazione bilanciata, troverai che  $P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2}$ . Perciò, la pressione parziale di  $\text{NH}_3 = 2x$ . Sostituendo nella equazione la pressione totale dà:

$$P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = 2x + x = 3x$$

$$3x = 0.363 \text{ atm}$$

$$x = P_{\text{CO}_2} = 0.121 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 2x = 0.242 \text{ atm}$$

Sostituisci le pressioni all'equilibrio nell'espressione della costante di equilibrio per ricavare  $K_P$ .

$$K_P = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2} = (0.242)^2 (0.121) = 7.09 \times 10^{-3}$$

**15.23** Delle originali 1.05 moli di  $\text{Br}_2$ , l'1.20% si è dissociato. La quantità di  $\text{Br}_2$  dissociato espresso in moli è:

$$[\text{Br}_2] = 0.0120 \times \frac{1.05 \text{ mol}}{0.980 \text{ L}} = 0.0129 \text{ M}$$

Costruiamo una tabella:  $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$

Initial (M):	$\frac{1.05 \text{ mol}}{0.980 \text{ L}} = 1.07 \text{ M}$	0
Change (M):	-0.0129	+2(0.0129)
Equilibrium (M):	1.06	0.0258

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{(0.0258)^2}{1.06} = 6.3 \times 10^{-4}$$

**15.24** Se la pressione di CO all'equilibrio è 0.497 atm, l'equazione bilanciata richiede che la pressione del cloro abbia lo stesso valore. La pressione iniziale del fosgene gassoso può essere trovata dall'equazione dei gas ideali.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(3.00 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(800 \text{ K})}{(1.50 \text{ L})} = 1.31 \text{ atm}$$

Poiché c'è un rapporto molare 1:1 fra fosgene e CO, la pressione parziale di CO che si forma (0.497 atm) uguaglia la pressione parziale di fosgene che ha reagito. La pressione del fosgene all'equilibrio è:

	CO(g)	+	Cl <sub>2</sub> (g)	⇌	COCl <sub>2</sub> (g)
Initial (atm):	0		0		1.31
Change (atm):	+0.497		+0.497		-0.497
Equilibrium (atm):	0.497		0.497		0.81

Il valore di  $K_P$  si trova poi per sostituzione.  $K_P = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}}P_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.81}{(0.497)^2} = 3.3$

**15.25** Sia  $x$  La pressione iniziale di NOBr. Usando l'equazione bilanciata, possiamo scrivere le espressioni delle pressioni parziali all'equilibrio.

$$P_{\text{NOBr}} = (1 - 0.34)x = 0.66x$$

$$P_{\text{NO}} = 0.34x$$

$$P_{\text{Br}_2} = 0.17x$$

$$0.66x + 0.34x + 0.17x = 1.17x = 0.25 \text{ atm}$$

La somma di queste è la pressione totale.

$$x = 0.21 \text{ atm}$$

Le pressioni all'equilibrio sono dunque

$$P_{\text{NOBr}} = 0.66(0.21) = 0.14 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = 0.34(0.21) = 0.071 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}_2} = 0.17(0.21) = 0.036 \text{ atm}$$

Troviamo  $K_P$  per sostituzione.

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{Br}_2}}{(P_{\text{NOBr}})^2} = \frac{(0.071)^2 (0.036)}{(0.14)^2} = 9.3 \times 10^{-3}$$

La relazione fra  $K_P$  e  $K_c$  è data da  $K_P = K_c(0.0821 \text{ T})^{\Delta n}$

Troviamo  $K_c$  (per questo sistema  $\Delta n = +1$ )  $K_c = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{K_P}{RT} = \frac{9.3 \times 10^{-3}}{(0.0821 \times 298)^1} = 3.8 \times 10^{-4}$

**15.26** In questo problema ti viene chiesto di calcolare la  $K_c$ .

**Passaggio 1:** Calcola la concentrazione iniziale di NOCl. Teniamo una cifra significativa extra nei calcoli per minimizzare gli errori di arrotondamento.

$$[\text{NOCl}]_0 = \frac{2.50 \text{ mol}}{1.50 \text{ L}} = 1.667 \text{ M}$$

**Passaggio 2:** Rappresentiamo il cambiamento di concentrazione di NOCl come  $-2x$ . Costruiamo una tabella:

	$2\text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$		
Initial (M):	1.667	0	0
Change (M):	$-2x$	$+2x$	$+x$
Equilibrium (M):	$1.667 - 2x$	$2x$	$x$

Se il 28.0% dell'NOCl si è dissociato all'equilibrio, la quantità che ha reagito è:  $(0.280)(1.667 \text{ M}) = 0.4668 \text{ M}$

Nella tabella sopra riportata, abbiamo rappresentato la quantità di NOCl che reagisce come  $2x$ . Perciò,  
 $2x = 0.4668 \text{ M}$

$$x = 0.2334 \text{ M}$$

Le concentrazioni all'equilibrio di NOCl, NO, e Cl<sub>2</sub> sono:

$$[\text{NOCl}] = (1.67 - 2x)\text{M} = (1.667 - 0.4668)\text{M} = 1.200 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 2x = 0.4668 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = x = 0.2334 \text{ M}$$

**Passaggio 3:** La costante di equilibrio  $K_c$  può essere calcolata sostituendo le concentrazioni sopra riportate nella espressione della costante di equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{(0.4668)^2(0.2334)}{(1.200)^2} = 0.0353$$

**15.29** Data:

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = 5.60 \times 10^4$$

Inizialmente, la pressione totale è  $(0.350 + 0.762) \text{ atm}$  o  $1.112 \text{ atm}$ . Mentre la reazione procede da sinistra a destra verso l'equilibrio ci sarà una diminuzione del numero di moli di molecole presenti. (Nota che 2 moli di SO<sub>2</sub> reagiscono con 1 mole di O<sub>2</sub> per dare 2 moli di SO<sub>3</sub>, o, a pressione costante, tre atmosfere di reagenti formano due atmosfere di prodotti.) Poiché la pressione è direttamente proporzionale al numero di molecole presenti, all'equilibrio la pressione totale sarà meno di  $1.112 \text{ atm}$ .

**15.30**

**Strategia:** Ci viene dato le concentrazioni iniziali dei gas, e quindi possiamo calcolare il quoziente di reazione ( $Q_c$ ). Come ci permette un confronto fra  $Q_c$  e  $K_c$  di determinare se il sistema è all'equilibrio o no? In quale direzione procederà la reazione netta per raggiungere l'equilibrio?

**Soluzione:** Ricorda che un sistema per essere all'equilibrio,  $Q_c = K_c$ . Sostituisci le concentrazioni date nell'equazione per il quoziente di reazione e calcola  $Q_c$ .

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} = \frac{[0.48]^2}{[0.60][0.76]^3} = 0.87$$

Confrontando  $Q_c$  e  $K_c$ , troviamo che  $Q_c < K_c$  ( $0.87 < 1.2$ ). Il rapporto delle concentrazioni iniziali dei prodotti e dei reagenti è troppo piccolo. Per raggiungere l'equilibrio, i reagenti devono essere convertiti nei prodotti. Il sistema procede da sinistra a destra (consumando reagenti, formando prodotti) per raggiungere l'equilibrio.

Perciò all'equilibrio  $[\text{NH}_3]$  aumenterà e  $[\text{N}_2]$  e  $[\text{H}_2]$  diminuiranno.

**15.31** L'equazione bilanciata mostra che una mole di monossido di carbonio si combina con una mole di acqua per formare idrogeno e anidride carbonica. Sia  $x$  la diminuzione della concentrazione di CO o H<sub>2</sub>O all'equilibrio (Perché  $x$  può servire a rappresentare la quantità sia dell'uno che dell'altro?). La concentrazione all'equilibrio dell'idrogeno deve essere anche uguale a  $x$ . I cambiamenti sono riassunti come mostrato nella Tabella

	$\text{H}_2$	$+$	$\text{CO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}$	$+$	$\text{CO}$
Initial ( $M$ ):	0		0		0.0300		0.0300
Change ( $M$ ):	+ $x$		+ $x$		- $x$		- $x$
Equilibrium ( $M$ ):	$x$		$x$		(0.0300 - $x$ )		(0.0300 - $x$ )

La costante di equilibrio è:  $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = 0.534$

Sostituendo,  $\frac{(0.0300 - x)^2}{x^2} = 0.534$

Estraendo la radice quadrata di entrambi i membri, otteniamo:

$$\frac{(0.0300 - x)}{x} = \sqrt{0.534} = 0.731$$

$$x = 0.0173 M$$

Il numero di moli di H<sub>2</sub> formate è:  $0.0173 \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ L} = \mathbf{0.173 \text{ mol H}_2}$

### 15.32

**Strategia:** La costante di equilibrio  $K_P$  è data, e partiamo dall'NO<sub>2</sub> puro. La pressione parziale di O<sub>2</sub> all'equilibrio è 0.25 atm. Dalla stechiometria della reazione, possiamo determinare la pressione parziale di NO all'equilibrio. Conoscendo la  $K_P$  e le pressioni parziali sia di O<sub>2</sub> che di NO, possiamo ricavare la pressione parziale di NO<sub>2</sub>.

**Soluzione:** Poiché la reazione parte da NO<sub>2</sub> puro, la concentrazione all'equilibrio di NO deve essere Due volte la concentrazione all'equilibrio di O<sub>2</sub>, poiché il rapporto molare è 2:1 nell'equazione bilanciata. Perciò, la pressione parziale all'equilibrio di NO è  $(2 \times 0.25 \text{ atm}) = \mathbf{0.50 \text{ atm}}$ .

Possiamo trovare la pressione all'equilibrio di NO<sub>2</sub> riorganizzando l'espressione della costante di equilibrio e poi sostituendo i valori noti.

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \sqrt{\frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{K_P}} = \sqrt{\frac{(0.50)^2 (0.25)}{158}} = \mathbf{0.020 \text{ atm}}$$

**15.33** Nota che l'equazione bilanciata richiede che per ogni due moli di HBr consumate, si devono formare una mole di H<sub>2</sub> e una mole di Br<sub>2</sub>. Sia  $2x$  la diminuzione di concentrazione di HBr all'equilibrio. Le concentrazioni all'equilibrio di H<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub> devono perciò essere ciascuna uguale a  $x$ . (Perché?) I cambiamenti sono mostrati in tabella

	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$
Initial (M):	0      0      0.267
Change (M):	+x    +x    -2x
Equilibrium (M):	x      x      (0.267 - 2x)

La costante di equilibrio relazione è data da:  $K_c = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}$

Sostituendo l'espressione della concentrazione all'equilibrio si ha  $K_c = \frac{(0.267 - 2x)^2}{x^2} = 2.18 \times 10^6$

Facendo la radice quadrata di entrambi i membri otteniamo:

$$\frac{0.267 - 2x}{x} = 1.48 \times 10^3$$

$$x = 1.80 \times 10^{-4}$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] = 1.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HBr}] = 0.267 - 2(1.80 \times 10^{-4}) = 0.267 \text{ M}$$

Se la diminuzione della concentrazione di HBr all'equilibrio fosse stata definita come  $x$  invece di  $2x$ , quale sarebbero state le espressioni adatte per le concentrazioni all'equilibrio di  $\text{H}_2$  e  $\text{Br}_2$ ? Le risposte finali sarebbero diverse in questo caso?

### 15.34

**Strategia:** Ci viene data la quantità iniziale di  $\text{I}_2$  (in moli) in un recipiente di volume noto (in litri), per cui possiamo calcolare la sua concentrazione molare. Poiché inizialmente non sono presenti atomi di iodio, il sistema non può essere all'equilibrio. Perciò, dello  $\text{I}_2$  si dissocierà per formare atomi di I finché si ristabilisce l'equilibrio.

**Soluzione:** Seguiamo la procedura delineate nel Paragrafo 14.3 del testo per calcolare le concentrazioni all'equilibrio.

**Passaggio 1:** La concentrazione iniziale di  $\text{I}_2$  è  $0.0456 \text{ mol}/2.30 \text{ L} = 0.0198 \text{ M}$ . La stechiometria del problema mostra 1 mole di  $\text{I}_2$  che si dissocia in 2 moli di atomi di I. Sia  $x$  la quantità (in mol/L) di  $\text{I}_2$  dissociata. Ne segue che la concentrazione all'equilibrio degli atomi di I deve essere  $2x$ . Riassumiamo i cambiamenti di concentrazione come segue:

	$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$
Initial (M):	0.0198      0.000
Change (M):	-x            +2x
Equilibrium (M):	(0.0198 - x)      2x

**Passaggio 2:** Scrivi l'espressione della costante di equilibrio in termini di concentrazioni all'equilibrio. Conoscendo il valore della costante di equilibrio, ricava  $x$ .

$$K_c = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.0198 - x)} = 3.80 \times 10^{-5}$$

$$4x^2 + (3.80 \times 10^{-5})x - (7.52 \times 10^{-7}) = 0$$

L'equazione sopra riportata è una equazione quadratica nella forma  $ax^2 + bx + c = 0$ . La soluzione di una equazione quadratica è

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Qui, abbiamo  $a = 4$ ,  $b = 3.80 \times 10^{-5}$  e  $c = -7.52 \times 10^{-7}$ . Sostituendo nell'equazione sopra,

$$x = \frac{(-3.80 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(3.80 \times 10^{-5})^2 - 4(4)(-7.52 \times 10^{-7})}}{2(4)}$$

$$x = \frac{(-3.80 \times 10^{-5}) \pm (3.47 \times 10^{-3})}{8}$$

$$x = 4.29 \times 10^{-4} M \quad \text{or} \quad x = -4.39 \times 10^{-4} M$$

La seconda soluzione è fisicamente impossibile perché non si può avere una concentrazione negativa. La prima soluzione è la risposta corretta.

**Passaggio 3:** Avendo ricavato la  $x$ , calcola le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie.

$$[\text{I}] = 2x = (2)(4.29 \times 10^{-4} M) = 8.58 \times 10^{-4} M$$

$$[\text{I}_2] = (0.0198 - x) = [0.0198 - (4.29 \times 10^{-4})] M = 0.0194 M$$

**Suggerimento:** Avremmo potuto semplificare questo problema assumendo che  $x$  sia piccola rispetto a 0.0198.

Avremmo potuto assumere che  $0.0198 - x \approx 0.0198$ . Facendo questa assunzione, avremmo potuto evitare di risolvere l'equazione quadratica.

**15.35** Poiché sono richieste le pressioni all'equilibrio, calcoliamo la  $K_P$ .

$$K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n} = (4.63 \times 10^{-3})(0.0821 \times 800)^1 = 0.304$$

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Initial (atm):	0.760		0.000		0.000
Change (atm):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrium (atm):	$(0.760 - x)$		$x$		$x$

$$\frac{x^2}{(0.760 - x)} = 0.304$$

$$x^2 + 0.304x - 0.231 = 0$$

$$x = 0.352 \text{ atm}$$

All'equilibrio:

$$P_{\text{COCl}_2} = (0.760 - 0.352) \text{ atm} = 0.408 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 0.352 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 0.352 \text{ atm}$$

### 15.36

(a) La costante di equilibrio,  $K_c$ , può essere trovata per semplice sostituzione.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0.040)(0.050)}{(0.086)(0.045)} = 0.52$$

(b) L'entità del quoziente di reazione  $Q_c$  del sistema, dopo che la concentrazione di  $\text{CO}_2$  è diventata 0.50 mol/L, ma prima che l'equilibrio si ristabilisca, è:

$$Q_c = \frac{(0.040)(0.050)}{(0.50)(0.045)} = 0.089$$

Il valore di  $Q_c$  è più piccolo di  $K_c$ ; perciò, il sistema si sposterà a destra, aumentando le concentrazioni di  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e diminuendo le concentrazioni di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Sia  $x$  la diminuzione di concentrazione di  $\text{CO}_2$  all'equilibrio. La stechiometria dell'equazione bilanciata richiede che la diminuzione della concentrazione di  $\text{H}_2$  debba essere anch'essa  $x$ , e che l'aumento di concentrazione di  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sia uguale anch'esso a  $x$ . I cambiamenti delle concentrazioni originali sono mostrati nella tabella.

	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Initial (M):	0.50		0.045		0.050		0.040
Change (M):	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrium (M):	$(0.50 - x)$		$(0.045 - x)$		$(0.050 + x)$		$(0.040 + x)$

L'espressione della costante di equilibrio è:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0.040 + x)(0.050 + x)}{(0.50 - x)(0.045 - x)} = 0.52$$

$$0.52(x^2 - 0.545x + 0.0225) = x^2 + 0.090x + 0.0020$$

$$0.48x^2 + 0.373x - (9.7 \times 10^{-3}) = 0$$

La radice positiva dell'equazione è  $x = 0.025$ . Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{CO}_2] = (0.50 - 0.025) \text{ M} = 0.48 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = (0.045 - 0.025) \text{ M} = 0.020 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = (0.050 + 0.025) \text{ M} = 0.075 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (0.040 + 0.025) \text{ M} = 0.065 \text{ M}$$

**15.37** L'espressione della costante di equilibrio del sistema è:  $K_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}}$

La pressione totale può essere espressa come:

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}$$

Se poniamo la pressione parziale di  $\text{CO}$  uguale a  $x$ , allora la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  è:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{totale}} - x = (4.50 - x) \text{ atm}$$

La sostituzione dà l'equazione:

$$K_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{x^2}{(4.50 - x)} = 1.52$$

Questa può essere riorganizzata in forma quadratica:  $x^2 + 1.52x - 6.84 = 0$

Le soluzioni sono  $x = 1.96$  e  $x = -3.48$ ; soltanto il risultato positivo ha significato fisico (perché?). Le pressioni all'equilibrio sono  $P_{\text{CO}} = x = 1.96 \text{ atm}$

$$P_{\text{CO}_2} = (4.50 - 1.96) = 2.54 \text{ atm}$$

**15.38** Le concentrazioni iniziali sono  $[\text{H}_2] = 0.80 \text{ mol}/5.0 \text{ L} = 0.16 \text{ M}$  e  $[\text{CO}_2] = 0.80 \text{ mol}/5.0 \text{ L} = 0.16 \text{ M}$ .

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$
Initial (M):	0.16		0.16		0.00		0.00
Change (M):	-x		-x		+x		+x
Equilibrium (M):	$0.16 - x$		$0.16 - x$		x		x

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = 4.2 = \frac{x^2}{(0.16 - x)^2}$$

Estraendo la radice quadrata su entrambi i lati, otteniamo:

$$\frac{x}{0.16 - x} = 2.0$$

$$x = 0.11 \text{ M}$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = (0.16 - 0.11) \text{ M} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0.11 \text{ M}$$

### 15.43

- (a) L'aggiunta di più  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (un reagente) sposterebbe la posizione dell'equilibrio a destra.
- (b) Togliere  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  (un prodotto) sposterebbe la posizione dell'equilibrio a destra.
- (c) Togliere  $\text{SO}_2(\text{g})$  (un reagente) sposterebbe la posizione dell'equilibrio a sinistra.

### 15.44

- (a) Togliere  $\text{CO}_2(\text{g})$  dal sistema sposterebbe la posizione dell'equilibrio a destra.
- (b) Aggiungere più  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solido **non avrebbe effetto**.  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  does not appear in espressione della costante di equilibrio.
- (c) Removal di some di the solid  $\text{NaHCO}_3$  **non avrebbe effetto**. Per la stessa ragione di (b).

### 15.45

- (a) Questa reazione è endotermica. (Perché?) Secondo il Paragrafo 14.4 del testo, un aumento di temperature favorisce una reazione endotermica, perciò la costante di equilibrio diventerà **più grande**.
- (b) Questa reazione è esotermica. Tali reazioni sono favorite dalla diminuzione di temperatura. L'entità della  $K_c$  **dovrebbe diminuire**.
- (c) In questo sistema non si assorbe e non si rilascia calore. Un cambiamento di temperatura **non dovrebbe avere effetto** sull'entità della costante di equilibrio.

### 15.46

**Strategia:** un cambiamento di pressione può influenzare soltanto il volume di un gas, ma non quello di un solido o di un liquido perché i solidi e i liquidi sono molto meno comprimibili. La perturbazione applicata è un aumento di pressione. Secondo il principio delle Châtelier, il sistema si modificherà per compensare questa perturbazione. In altre parole, il sistema farà in modo di diminuire la pressione. Questo può essere compiuto procedendo nel senso in cui la reazione ha un minor numero di moli di gas. Ricorda che la pressione è direttamente proporzionale al numero di moli di gas:  $PV = nRT$  so  $P \propto n$ .

#### Soluzione:

- (a) Cambiamenti in pressione di solito non influenzano le concentrazioni delle specie reagenti nelle fasi condensate perché i liquidi e i solidi sono virtualmente incompressibili. Un cambiamento di pressione **non ha effetto** sul sistema.
- (b) Stessa situazione di (a).

- (c) **Soltanto** il prodotto è in fase gassosa. Un aumento di pressione favorirà la reazione che diminuisce il numero totale di moli di gas. L'equilibrio si sposterà a sinistra, cioè, la quantità di B dovrà diminuire e quella di A dovrà aumentare.
- (d) In questa equazione ci sono uguali moli di reagenti e prodotti gassosi. Uno spostamento in entrambe le direzioni non avrà effetto sul numero totale di moli di gas presenti. Non ci sarà **cambiamento** all'aumentare della pressione.
- (e) Uno spostamento nella direzione della reazione inversa (**sinistra**) farà diminuire il numero totale di moli di gas presente.

### 15.47

- (a) Un aumento di pressione favorirà la reazione (diretta o inversa?) che porta ad una diminuzione del numero totale di moli di gas. L'equilibrio si sposterà a destra, i.e., si formerà più I<sub>2</sub> a spese di I.
- (b) Se la concentrazione di I<sub>2</sub> è improvvisamente cambiata, il sistema non è più all'equilibrio. Una valutazione della grandezza del quoziente di reazione  $Q_c$  ci permette di prevedere la direzione dello spostamento dell'equilibrio risultante.
- Il quoziente di reazione di questo sistema è:  $Q_c = \frac{[I_2]_0}{[I]_0^2}$

Aumentando la concentrazione di I<sub>2</sub> aumenterà  $Q_c$ . L'equilibrio si ristabilirà in modo che  $Q_c$  torni ad eguagliare la costante di equilibrio. Si formerà più I. Il sistema si sposta a sinistra per stabilire l'equilibrio.

- (c) La reazione diretta è esotermica. Una diminuzione di temperatura sposterà il sistema a destra per ristabilire l'equilibrio.

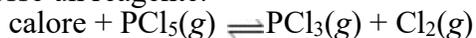
### 15.48

#### Strategia:

- (a) Cosa indica il segno di  $\Delta H^\circ$  circa la variazione di calore (endotermica o esotermica) della reazione diretta?
- (b) La perturbazione è l'aggiunta di Cl<sub>2</sub> gassoso. Come si riarrangerà il sistema per ridurre la perturbazione?
- (c) La perturbazione è la sottrazione di PCl<sub>3</sub> gassoso. Come si riarrangerà il sistema per ridurre la perturbazione?
- (d) La perturbazione è un aumento di pressione. Il sistema si riarrangerà per diminuire la pressione. Ricorda, la pressione è direttamente proporzionale alle moli di gas. (e) Qual è la funzione di un catalizzatore? Come influisce su un sistema non all'equilibrio? E all'equilibrio?

#### Soluzione:

- (a) La perturbazione applicata è il calore aggiunto al sistema. Nota che la reazione è endotermica ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Le reazioni endotermiche assorbono il calore dall'ambiente; perciò, possiamo pensare al calore come se fosse un reagente.



Il sistema si riarrangerà per rimuovere parte del calore aggiunto facendo avvenire la reazione di decomposizione (da **sinistra a destra**)

- (b) La perturbazione è l'aggiunta di Cl<sub>2</sub> gassoso. Il sistema si sposterà nel senso di una diminuzione del Cl<sub>2</sub> aggiunto. Il sistema si sposta da **destra a sinistra finché si ristabilisce l'equilibrio**.

(c) La perturbazione è la sottrazione di PCl<sub>3</sub> gassoso. Il sistema si sposterà per ripristinare del PCl<sub>3</sub> che è stato tolto. Il sistema si sposta da **sinistra a destra finché l'equilibrio è ristabilito**.

(d) La perturbazione applicata è un aumento di pressione. Il sistema si riarrangerà per rimuovere la perturbazione diminuendo la pressione. Ricorda che la pressione è direttamente proporzionale al numero di moli di gas. Nell'equazione bilanciata vediamo 1 mole di gas dalla parte dei reagenti e 2 moli di gas dalla parte dei prodotti.

La pressione diminuisce se la reazione si sposta nella direzione in cui ci sono meno moli di gas. Il sistema si sposterà da **destra a sinistra** per restaurare l'equilibrio.

(e) La funzione di un catalizzatore è di aumentare la velocità di una reazione. Se un catalizzatore è aggiunto al sistema reagente non all'equilibrio, il sistema raggiungerà l'equilibrio più velocemente rispetto alla reazione senza catalizzatore. Se un sistema è già all'equilibrio, come in questo caso, l'aggiunta di un catalizzatore non influenzerà le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, o le costanti di equilibrio.

### 15.49

- (a) Aumentando la temperatura favorisce la reazione endotermica e le concentrazioni di  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  aumenteranno mentre quella di  $\text{SO}_3$  diminuirà.  
(b) Un aumento della pressione favorisce quella reazione che porta ad una diminuzione del numero di moli di gas. La concentrazione di  $\text{SO}_3$  aumenterà.  
(c) Un aumento della concentrazione di  $\text{SO}_2$  porterà ad un aumento della concentrazione di  $\text{SO}_3$  e una diminuzione della concentrazione di  $\text{O}_2$ .  
(d) Un catalizzatore non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio.  
(e) L'aggiunta di un gas inerte a volume costante non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio.

**15.50** Non ci sarà cambiamento nelle pressioni. Un catalizzatore non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio.

### 15.51

- (a) Se elio gassoso viene aggiunto al sistema senza alterare la pressione o la temperatura, il volume del contenitore dovrà necessariamente aumentare. Questo farà diminuire le pressioni parziali di tutti i reagenti e i prodotti. Una diminuzione della pressione favorirà la reazione che aumenta il numero di moli di gas. La posizione dell'equilibrio si sposterà a sinistra.  
(b) Se il volume rimane inalterato, le pressioni parziali di tutti i reagenti e i prodotti rimarrà lo stesso. Il quoziente di reazione,  $Q_c$ , sarà ancora uguale alla costante di equilibrio, e non ci sarà **cambiamento** nella posizione di equilibrio.

**15.52** Per questo sistema,  $K_P = [\text{CO}_2]$ .

Questo significa che per rimanere all'equilibrio, la pressione dell'anidride carbonica deve rimanere ad un valore fisso a temperatura costante.

- (a) (a) Se il volume aumenta, la pressione di  $\text{CO}_2$  diminuirà (per la legge di Boyle, pressione e volume sono inversamente proporzionali). Del  $\text{CaCO}_3$  si decomporrà per dare più  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaO}$ . (**Spostamento a destra**)  
(b) Assumendo che la quantità di  $\text{CaO}$  solido aggiunto non è così grande da alterare significativamente il volume del sistema, non ci sarà alcun **cambiamento**. Se se si aggiungesse un enorme quantità di  $\text{CaO}$  si avrebbe una riduzione del volume libero del contenitore. Cosa succederebbe a questo punto?  
(c) Assumendo che la quantità di  $\text{CaCO}_3$  rimosso non alteri il volume del contenitore in modo significativo, non ci sarà alcun **cambiamento**. Togliendo una grossa quantità di  $\text{CaCO}_3$  avrà l'effetto di aumentare il volume del contenitore. Il risultato in questo caso sarà lo stesso visto nella parte (a).  
(d) La pressione di  $\text{CO}_2$  sarà maggiore e supererà il valore di  $K_P$ . Della  $\text{CO}_2$  si combinerà con  $\text{CaO}$  per formare più  $\text{CaCO}_3$ . (**spostamento a sinistra**)  
(e) Il biossido di carbonio si combina con  $\text{NaOH}$  acquoso secondo l'equazione  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaHCO}_3(\text{aq})$   
Questo avrà l'effetto di ridurre la pressione della  $\text{CO}_2$  e far sì che altro  $\text{CaCO}_3$  si decomponga a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaO}$ . (**Spostamento a destra**)  
(f) Il biossido di carbonio non reagisce con l'acido cloridrico, ma il  $\text{CaCO}_3$  sì.  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
La  $\text{CO}_2$  prodotta dall'azione dell'acido si combinerà con il  $\text{CaO}$  come discusso in (d) sopra. (**Spostamento a sinistra**)  
(g) Questo è una reazione di decomposizione. Le reazioni di decomposizione sono endotermiche. Aumentando la temperatura favorirà la reazione e produrrà più  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaO}$ . (**Spostamento a destra**).

**15.55** Trova il valore di  $K$  risolvendo l'Equazione (17.14) del testo.

$$K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-2.60 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}} = e^{-1.05} = \mathbf{0.35}$$

### 15.56

**Strategia:** Secondo l'Equazione (17.14) del testo, la costante di equilibrio della reazione è correlata alla variazione di energia libera standard; cioè,  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ . Poiché nel problema ci viene data la costante di equilibrio, possiamo ricavare  $\Delta G^\circ$ . Quale unità di misura della temperatura dovrà essere usata?

**Soluzione:** La costante di equilibrio è correlata alla variazione di energia libera standard secondo la seguente equazione.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ . Sostituisci  $K_w$ ,  $R$ , e  $T$  nell'Equazione sopra riportata per calcolare la variazione di energia libera standard,  $\Delta G^\circ$ . La temperatura alla quale  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  è  $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_w$$

$$\Delta G^\circ = -(8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K}) \ln(1.0 \times 10^{-14}) = 8.0 \times 10^4\text{ J/mol} = 8.0 \times 10^1\text{ kJ/mol}$$

### 15.57

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp} = -(8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K}) \ln(1.6 \times 10^{-14}) = 7.9 \times 10^4\text{ J/mol} = 79\text{ kJ/mol}$$

**15.58** Usa le energie libere standard di formazione dall'Appendice 2 per trovare la differenza dell'energia libera standard.

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = 2\Delta G_f^\circ[\text{H}_2(\text{g})] + \Delta G_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] - 2\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = (2)(0) + (1)(0) - (2)(-228.6\text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = 457.2\text{ kJ/mol} = 4.572 \times 10^5\text{ J/mol}$$

Possiamo calcolare la  $K_P$  usando la seguente Equazione. Teniamo cifre significative extra nel calcolo per minimizzare gli errori di arrotondamento nel calcolare la  $K_P$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$4.572 \times 10^5\text{ J/mol} = -(8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K}) \ln K_P$$

$$-184.54 = \ln K_P$$

Usando l'antilogaritmo ad entrambi i membri,

$$e^{-184.54} = K_P$$

$$K_P = 7.2 \times 10^{-81}$$

### 15.59

(a) Prima troviamo la variazione di energia libera standard della reazione.

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \Delta G_f^\circ[\text{PCl}_3(\text{g})] + \Delta G_f^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})] - \Delta G_f^\circ[\text{PCl}_5(\text{g})]$$

$$= (1)(-286\text{ kJ/mol}) + (1)(0) - (1)(-325\text{ kJ/mol}) = 39\text{ kJ/mol}$$

Possiamo calcolare il  $K_P$  usando l'Equazione (17.14) del testo.

$$K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-39 \times 10^3\text{ J/mol}}{(8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})}} = e^{-16} = 1 \times 10^{-7}$$

(b) Stiamo trovando la differenza di energia libera fra i reagenti ed i prodotti in una situazione di non equilibrio. Il risultato ci dice la direzione e il potenziale per ulteriori trasformazioni chimiche. Usiamo le pressioni date per la situazione di non equilibrio per calcolare la  $Q_P$ .

$$Q_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(0.27)(0.40)}{0.0029} = 37$$

Il valore di  $\Delta G$  (nota che questa non è la differenza di energia libera standard) si può trovare usando

l'Equazione (17.13) del testo e il risultato della parte (a).  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = (39 \times 10^3 \text{ J/mol}) + (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln (37) = \mathbf{48 \text{ kJ/mol}}$  In quale direzione si ha un cambiamento spontaneo per questo sistema? Quale sarà il valore di  $\Delta G$  se i dati forniti fossero i valori di pressione all'equilibrio? Quale sarà il valore di  $Q_P$  in quel caso?

### 15.60

(a) La costante di equilibrio è correlata alla variazione di energia libera standard dalla seguente Equazione.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  Sostituisci  $K_P$ ,  $R$ , e  $T$  nell'equazione sopra riportata per calcolare la variazione di energia libera standard,  $\Delta G^\circ$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

**Strategia:** Dall'informazione data vediamo che né i reagenti né i prodotti sono nel loro stato standard di 1 atm. Usiamo l'Equazione (17.13) del testo per calcolare la variazione di energia libera in condizioni di stato non standard. Nota che le pressioni parziali sono espresse come quantità adimensionali nel quoziente di reazione  $Q_P$ .

**Soluzione:** In condizioni di stato non standard,  $\Delta G$  è correlata al quoziente di reazione  $Q$  dalla seguente equazione.  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_P$  Stiamo usando  $Q_P$  nell'equazione perché questa è una reazione in fase gas. *Stadio 1:*  $\Delta G^\circ$  è stata calcolata nella parte (a). dobbiamo calcolare  $Q_P$ . Teniamo cifre extra per minimizzare gli errori di arrotondamento.

$$Q_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0.66)(1.20)}{(0.25)(0.78)} = 4.062$$

*Stadio 2:* Sostituisci  $\Delta G^\circ = -2.464 \times 10^4 \text{ J/mol}$  e  $Q_P$  nella seguente equazione per calcolare  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_P$$

$$\Delta G = -2.464 \times 10^4 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(2000 \text{ K}) \ln(4.062)$$

$$\Delta G = (-2.464 \times 10^4 \text{ J/mol}) + (2.331 \times 10^4 \text{ J/mol})$$

$$\Delta G = -1.33 \times 10^3 \text{ J/mol} = \mathbf{-1.33 \text{ kJ/mol}}$$

**15.61** L'espressione di  $K_P$  è:  $K_P = P_{\text{CO}_2}$ . In questo modo puoi prevedere la pressione all'equilibrio direttamente dal valore della costante di equilibrio. L'unico lavoro che resta da fare è calcolare i valori di  $K_P$  usando le equazioni (17.10) e (17.14) del testo.

(a) At 25°C,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (177.8 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K})(160.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = 130.0 \times 10^3 \text{ J/mol}$

$$P_{\text{CO}_2} = K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-130.0 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}} = e^{-52.47} = \mathbf{1.6 \times 10^{-23} \text{ atm}}$$

(b) At 800°C,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (177.8 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (1073 \text{ K})(160.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = 5.58 \times 10^3 \text{ J/mol}$

$$P_{\text{CO}_2} = K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-5.58 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(1073 \text{ K})}} = e^{-0.625} = \mathbf{0.535 \text{ atm}}$$

Che assunzioni vengono fatte nel secondo calcolo?

**15.62** usiamo il  $K_P$  dato per trovare la variazione di energia libera standard.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln(5.62 \times 10^{35}) = 2.04 \times 10^5 \text{ J/mol} = \mathbf{-204 \text{ kJ/mol}}$$

Si può trovare ora l'energia libera standard di formazione di una mole di  $\text{COCl}_2$  usando l'energia libera standard di reazione calcolata sopra e le energie libere standard di formazione di  $\text{CO}(g)$  e  $\text{Cl}_2(g)$ .  $\Delta G_{\text{reaz}} = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{reagenti})$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \Delta G_f^\circ [\text{COCl}_2(g)] - \{\Delta G_f^\circ [\text{CO}(g)] + \Delta G_f^\circ [\text{Cl}_2(g)]\}$$

$$-204 \text{ kJ/mol} = (1)\Delta G_f^\circ [\text{COCl}_2(g)] - [(1)(-137.3 \text{ kJ/mol}) + (1)(0)]$$

$$\Delta G_f^\circ [\text{COCl}_2(g)] = -341 \text{ kJ/mol}$$

**15.63** L'espressione della costante di equilibrio:  $K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ . In realtà noi troviamo la tensione di vapore all'equilibrio dell'acqua: (confronta il Problema 17.29). Usiamo l'Equazione (17.14) del testo.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-8.6 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}} = e^{-3.47} = 3.1 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

Il valore positivo di  $\Delta G^\circ$  implica che i reagenti sono favoriti all'equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ . Questo è ciò che ti aspetti?

**15.64** La variazione di energia libera standard è data da:  $\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_f^\circ (\text{grafite}) - \Delta G_f^\circ (\text{diamante})$ . Puoi cercare i valori dell'energia libera standard di formazione nell'Appendice 2 del testo.

$$\Delta G_{\text{reaz}} = (1)(0) - (1)(2.87 \text{ kJ/mol}) = -2.87 \text{ kJ/mol}$$

In questo modo, la formazione di grafite dal diamante è **favorita** in condizioni di stato standard a  $25^\circ\text{C}$ . Tuttavia, La durata della conversione da diamante a grafite è molto lenta (a causa della alta energia di attivazione) e pertanto ci vorranno milioni di anni prima che il processo sia completo.

### 15.65

- (i) La temperatura del sistema non è data.
- (ii) Non viene detto se la costante di equilibrio è  $K_P$  o  $K_c$  (sarebbero diverse per questa reazione?).
- (iii) Non viene data una equazione bilanciata.
- (iv) Le fasi dei reagenti e dei prodotti non sono date.

### 15.66

(a) Poiché la pressione totale è 1.00 atm, la somma delle pressioni parziali di NO e  $\text{Cl}_2$  è 1.00 atm la pressione parziale di NOCl = 1.00 atm - 0.64 atm = 0.36 atm

La stechiometria della reazione richiede che la pressione parziale di NO sia doppia di quella di  $\text{Cl}_2$ . Quindi, la pressione parziale di NO è **0.24 atm** e la pressione parziale di  $\text{Cl}_2$  è **0.12 atm**.

(b) La costante di equilibrio  $K_P$  si trova sostituendo le pressioni parziali calcolate nella parte (a) nell'espressione della costante di equilibrio.

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{NOCl}}^2} = \frac{(0.24)^2 (0.12)}{(0.64)^2} = 0.017$$

**15.67** Poiché  $K_P$  aumenta con la temperatura, è una **reazione endotermica**.

**15.68** L'equilibrio espressione per questo sistema è data da:  $K_P = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$

(a) In un recipiente chiuso la decomposizione si fermerà quando il prodotto delle pressioni parziali di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  eguali la  $K_P$ . Aggiungendo più bicarbonato di sodio **non avrà effetto**.

(b) In un recipiente aperto,  $\text{CO}_2(g)$  e  $\text{H}_2\text{O}(g)$  se ne andranno dal recipiente, e le pressioni parziali di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  non diventeranno mai sufficienti perché il prodotto arrivi alla  $K_P$ . Perciò, non si stabilirà mai

l'equilibrio. Aggiungendo più bicarbonato di sodio porterà alla formazione di **più CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O**.

**15.69** Le relazioni necessarie sono:  $K_c = \frac{[B]^2}{[A]}$  e  $K_P = \frac{P_B^2}{P_A}$

$$K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n} = K_c(0.0821 T) \quad \Delta n = +1$$

Impostiamo una tabella per i valori calcolati di  $K_c$  e  $K_P$ .

$T$ (°C)	$K_c$	$K_P$
200	$\frac{(0.843)^2}{(0.0125)} = 56.9$	$56.9(0.0821 \times 473) = 2.21 \times 10^3$
300	$\frac{(0.764)^2}{(0.171)} = 3.41$	$3.41(0.0821 \times 573) = 1.60 \times 10^2$
400	$\frac{(0.724)^2}{(0.250)} = 2.10$	$2.10(0.0821 \times 673) = 116$

Poiché la  $K_c$  (e la  $K_P$ ) diminuisce con la temperatura, la reazione è **esotermica**.

### 15.70

(a) L'equazione che correla  $K_P$  e  $K_c$  è:  $K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n}$

Per questa reazione,  $\Delta n = 3 - 2 = 1$

$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821 T)} = \frac{2 \times 10^{-42}}{(0.0821 \times 298)} = 8 \times 10^{-44}$$

(b) A causa di una energia di attivazione molto grande, la reazione dell'idrogeno con l'ossigeno è infinitamente lenta in assenza di un catalizzatore o di un iniziatore. L'azione di una singola scintilla su una miscela di questi gas dà luogo ad una esplosione ed alla formazione di acqua.

**15.71** Usando i dati dall'Appendice 2 calcoliamo la variazione di entalpia della reazione.

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NOCl}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) = 2(51.7 \text{ kJ/mol}) - 2(90.4 \text{ kJ/mol}) - (0) = -77.4 \text{ kJ/mol}$$

La variazione di entalpia è negativa, perciò la reazione è esotermica. La formazione di NOCl sarà favorita da una **bassa temperatura**.

Un aumento di pressione favorisce la reazione che porta alla formazione del minor numero di moli di gas. La formazione di NOCl sarà favorita da una **pressione alta**.

### 15.72

(a) Calcola il valore di  $K_P$  sostituendo le pressioni parziali all'equilibrio nella espressione della costante di equilibrio.

$$K_P = \frac{P_B}{P_A^2} = \frac{(0.60)}{(0.60)^2} = 1.7$$

(b) La pressione totale è la somma delle pressioni parziali dei due componenti gassosi, A e B. Possiamo scrivere:  $P_A + P_B = 1.5 \text{ atm}$  e  $P_B = 1.5 - P_A$

Sostituendo nell'espressione di  $K_P$  dà:

$$K_P = \frac{(1.5 - P_A)}{P_A^2} = 1.7$$

$$1.7P_A^2 + P_A - 1.5 = 0$$

Risolvendo l'equazione quadratica, otteniamo:  $P_A = 0.69 \text{ atm}$  E per differenza,  $P_B = 0.81 \text{ atm}$   
Controlla che sostituendo le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione della costante di equilibrio si ottenga la costante di equilibrio calcolata nella parte (a).

$$K_P = \frac{P_B}{P_A^2} = \frac{0.81}{(0.69)^2} = 1.7$$

### 15.73

(a) L'equazione bilanciata mostra che quantità uguali di ammoniaca e solfuro di idrogeno si formano dalla decomposizione. Le pressioni parziali di questi gas devono essere la metà della pressione totale, cioè, 0.355 atm.

Il valore di  $K_P$  è  $K_P = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = (0.355)^2 = 0.126$

(b) Troviamo il numero di moli di ammoniaca (o del solfuro di idrogeno) e di solfuro acido di ammonio.

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.355 \text{ atm})(4.000 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(297 \text{ K})} = 0.0582 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{HS}} = 6.1589 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{51.12 \text{ g}} = 0.1205 \text{ mol (before decomposition)}$$

dall'equazione bilanciata la percentuale decomposta è  $\frac{0.0582 \text{ mol}}{0.1205 \text{ mol}} \times 100\% = 48.3\%$

(c) Se la temperatura non cambia,  $K_P$  ha lo stesso value. La pressione totale sarà ancora 0.709 atm all'equilibrio. In altre parole, le quantità di ammoniaca e di solfuro di idrogeno saranno due volte tanto, e la quantità di solfuro acido di ammonio solido sarà:  $[0.1205 - 2(0.0582)] \text{ mol} = 0.0041 \text{ mol NH}_4\text{HS}$

**15.74** Il numero totale di moli di gas è:  $0.020 + 0.040 + 0.96 = 1.02 \text{ mol}$  di gas.

Puoi calcolare la pressione parziale di ciascun componente gassoso dalla frazione molare e dalla pressione totale.

$$P_{\text{NO}} = X_{\text{NO}} P_T = \frac{0.040}{1.02} \times 0.20 = 0.0078 \text{ atm} \quad P_{\text{NO}_2} = X_{\text{NO}_2} P_T = \frac{0.96}{1.02} \times 0.20 = 0.19 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} P_T = \frac{0.020}{1.02} \times 0.20 = 0.0039 \text{ atm}$$

Calcola la  $K_P$  sostituendo le pressioni parziali nell'espressione della costante di equilibrio.

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{(0.19)^2}{(0.0078)^2 (0.0039)} = 1.5 \times 10^5$$

**15.75** Poiché il reagente è un solido, possiamo scrivere:  $K_P = (P_{\text{NH}_3})^2 P_{\text{CO}_2}$

La pressione totale è la somma delle pressioni dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2}$$

Dalla stechiometria,  $P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2}$

Perciò:

$$P_{\text{total}} = 2P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}_2} = 3P_{\text{CO}_2} = 0.318 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.106 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0.212 \text{ atm}$$

Sostituendo nella espressione dell'equilibrio:  $K_P = (0.212)^2(0.106) = 4.76 \times 10^{-3}$

**15.76** Costruisci una tabella che contenga le concentrazioni iniziali, il cambiamento delle concentrazioni, e la concentrazione all'equilibrio. Assumi che il recipiente abbia un volume di 1 L.

	$\text{H}_2$	+	$\text{Cl}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HCl}$
Initial (M):	0.47		0		3.59
Change (M):	+x		+x		-2x
Equilibrium (M):	(0.47 + x)		x		(3.59 - 2x)

Sostituisci le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione della costante di equilibrio, e ricava  $x$ . Poiché

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{(3.59 - 2x)^2}{(0.47 + x)x} = 193$$

Risolviendo l'equazione quadratica,  $x = 0.10$

Avendo ricavato  $x$ , calcola le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie.

$$[\text{H}_2] = 0.57 \text{ M} \quad [\text{Cl}_2] = 0.10 \text{ M} \quad [\text{HCl}] = 3.39 \text{ M}$$

Abbiamo assunto che il contenitore abbia il volume di 1 L, per cui la molarità corrisponde al numero di moli di ciascun componente.

Dalla frazione molare di ciascun componente e dalla pressione totale, possiamo calcolare la pressione parziale di ogni sostanza. Numero di moli totali =  $0.57 + 0.10 + 3.39 = 4.06$  mol

$$P_{\text{H}_2} = \frac{0.57}{4.06} \times 2.00 = 0.28 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{0.10}{4.06} \times 2.00 = 0.049 \text{ atm}$$

$$P_{\text{HCl}} = \frac{3.39}{4.06} \times 2.00 = 1.67 \text{ atm}$$

### 15.77

(a) Dall'equazione bilanciata

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2$
Initial (mol):	1		0
Change (mol):	- $\alpha$		+2 $\alpha$
Equilibrium (mol):	(1 - $\alpha$ )		2 $\alpha$

Le moli totali nel sistema = (moli  $\text{N}_2\text{O}_4$  + moli  $\text{NO}_2$ ) = Equazioni come nel testo. Se la pressione totale nel sistema è  $P$ , allora:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P \quad \text{and} \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right) P}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{4\alpha^2}{1 + \alpha}\right) P}{1 - \alpha} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

(b) Riorganizzando l'espressione di  $K_P$ :

$$4\alpha^2 P = K_P - \alpha^2 K_P$$

$$\alpha^2(4P + K_P) = K_P$$

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{4P + K_P}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4P + K_P}}$$

$K_P$  è una costante (a temperatura costante). Così, mentre  $P$  aumenta,  $\alpha$  deve diminuire, indicando che il sistema si sposta a sinistra. Questo è anche quello che uno può prevedere basandosi sul principio di Le Châtelier.

**15.78** Questo è un problema difficile. Esprimi il numero di moli all'equilibrio in termini di moli iniziali e del cambiamento del numero di moli ( $x$ ). Poi, calcola la frazione molare di ciascun componente. Usando la frazione molare, dovresti trovare una relazione fra pressione parziale e pressione totale per ciascun componente. Sostituisci le pressioni parziali nell'espressione della costante di equilibrio per ricavare la pressione totale,  $P_T$ .

La reazione è:

	$\text{N}_2$	+	$3 \text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NH}_3$
Initial (mol):	1		3		0
Change (mol):	$-x$		$-3x$		$2x$
Equilibrium (mol):	$(1 - x)$		$(3 - 3x)$		$2x$

$$\text{Mole fraction of NH}_3 = \frac{\text{mol of NH}_3}{\text{total number of moles}}$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{(1 - x) + (3 - 3x) + 2x} = \frac{2x}{4 - 2x}$$

$$0.21 = \frac{2x}{4 - 2x}$$

$$x = 0.35 \text{ mol}$$

Sostituendo  $x$  nelle seguenti equazioni di frazioni molari, si possono calcolare le frazioni molari di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ .

$$X_{\text{N}_2} = \frac{1 - x}{4 - 2x} = \frac{1 - 0.35}{4 - 2(0.35)} = 0.20$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3x}{4 - 2x} = \frac{3 - 3(0.35)}{4 - 2(0.35)} = 0.59$$

Le pressioni parziali di ciascun componente sono uguali alla frazione molare moltiplicata per la pressione totale.

$$P_{\text{NH}_3} = 0.21P_T \quad P_{\text{N}_2} = 0.20P_T \quad P_{\text{H}_2} = 0.59P_T$$

Sostituisci le pressioni parziali sopra riportate (in termini di  $P_T$ ) nell'espressione della costante di equilibrio, e ricava

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}$$

$$4.31 \times 10^{-4} = \frac{(0.21)^2 P_T^2}{(0.59 P_T)^3 (0.20 P_T)}$$

$$4.31 \times 10^{-4} = \frac{1.07}{P_T^2}$$

$$P_T = 5.0 \times 10^1 \text{ atm}$$

**15.79** Per l'equazione bilanciata:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$$[\text{S}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2} K_c = \left( \frac{4.84 \times 10^{-3}}{1.50 \times 10^{-3}} \right)^2 (2.25 \times 10^{-4}) = 2.34 \times 10^{-3} M$$

**15.80** In questo calcolo conviene tenere una cifra significativa extra per minimizzare gli errori di arrotondamento. La molarità iniziale di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  è:

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = \frac{6.75 \text{ g SO}_2\text{Cl}_2 \times \frac{1 \text{ mol SO}_2\text{Cl}_2}{135.0 \text{ g SO}_2\text{Cl}_2}}{2.00 \text{ L}} = 0.02500 M$$

La concentrazione di  $\text{SO}_2$  all'equilibrio è:  $[\text{SO}_2] = \frac{0.0345 \text{ mol}}{2.00 \text{ L}} = 0.01725 M$

Poiché abbiamo un rapporto molare 1:1 fra  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , la concentrazione di  $\text{SO}_2$  all'equilibrio (0.01725 M) è uguale alla concentrazione di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  che ha reagito. Le concentrazioni di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}_2$  all'equilibrio sono:

	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Initial (M):	0.02500		0		0
Change (M):	-0.01725		+0.01725		+0.01725
Equilibrium (M):	0.00775		0.01725		0.01725

Sostituisci le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione della costante di equilibrio e calcola la  $K_c$ .

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} = \frac{(0.01725)(0.01725)}{(0.00775)} = 3.84 \times 10^{-2}$$

**15.81** Per una resa del 100%, si formerebbero 2.00 moli di  $\text{SO}_3$  (perché?). Una resa del 80% significa 2.00 moli  $\times$  (0.80) = 1.60 moli  $\text{SO}_3$ .

La quantità di  $\text{SO}_2$  che resta all'equilibrio = (2.00 - 1.60) mol = 0.40 mol

La quantità di  $\text{O}_2$  che ha reagito =  $\frac{1}{2} \times$  (quantità di  $\text{SO}_2$  che ha reagito) =  $(\frac{1}{2} \times 1.60)$  mol = 0.80 mol

La quantità di  $\text{O}_2$  che rimane all'equilibrio = (2.00 - 0.80) mol = 1.20 mol

Moli totali all'equilibrio = moli  $\text{SO}_2$  + moli  $\text{O}_2$  + moli  $\text{SO}_3$  = (0.40 + 1.20 + 1.60) mol = 3.20 mol

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{0.40}{3.20} P_{\text{total}} = 0.125 P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1.20}{3.20} P_{\text{total}} = 0.375 P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{1.60}{3.20} P_{\text{total}} = 0.500 P_{\text{total}}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}$$

$$0.13 = \frac{(0.500 P_{\text{total}})^2}{(0.125 P_{\text{total}})^2 (0.375 P_{\text{total}})}$$

$$P_{\text{total}} = 328 \text{ atm}$$

**15.82**  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ . Assumendo che sia inizialmente presente 1 mole di  $\text{I}_2$  e che reagiscano  $\alpha$  moli, all'equilibrio:  $[\text{I}_2] = 1 - \alpha$ ,  $[\text{I}] = 2\alpha$ . Il numero totale di moli presenti nel sistema:  $(1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$ . Dal Problema 15.77(a) del testo, sappiamo che  $K_P$  è uguale a:

$$K_P = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P \quad (1)$$

Se non ci fosse dissociazione la pressione sarebbe:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\left(1.00 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{253.8 \text{ g}}\right) \left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (1473 \text{ K})}{0.500 \text{ L}} = 0.953 \text{ atm}$$

$$\frac{\text{observed pressure}}{\text{calculated pressure}} = \frac{1.51 \text{ atm}}{0.953 \text{ atm}} = \frac{1 + \alpha}{1}$$

$$\alpha = 0.584$$

Sostituendo nell'equazione (1) sopra:

$$K_P = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P = \frac{(4)(0.584)^2}{1 - (0.584)^2} \times 1.51 = 3.13$$

**15.83** Respirare fa diminuire la concentrazione di  $\text{CO}_2$  perché la  $\text{CO}_2$  viene espirato durante la respirazione. Questo diminuisce la concentrazione di ioni carbonato, spostando l'equilibrio a sinistra. Si forma così meno  $\text{CaCO}_3$ . Due possibili soluzioni potrebbero essere o di abbassare la temperatura dell'ambiente oppure di dare da bere ai polli acqua gassata.

**15.84** Secondo la legge dei gas ideali, la pressione è direttamente proporzionale alla concentrazione di un gas in mol/L se la reazione è a volume e temperatura costante. Perciò, la pressione può essere usata come unità di concentrazione. La reazione è:

	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3$
Initial (atm):	0.862		0.373		0
Change (atm):	-x		-3x		+2x
Equilibrium (atm):	$(0.862 - x)$		$(0.373 - 3x)$		2x

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}$$

$$4.31 \times 10^{-4} = \frac{(2x)^2}{(0.373 - 3x)^3 (0.862 - x)}$$

A questo punto, dobbiamo fare due assunzioni: che  $3x$  sia molto piccolo in confronto a  $0.373$  e che  $x$  sia molto piccolo in confronto a  $0.862$ . Quindi,  $0.373 - 3x \approx 0.373$  e  $0.862 - x \approx 0.862$

$$4.31 \times 10^{-4} \approx \frac{(2x)^2}{(0.373)^3 (0.862)}$$

Risolvendola rispetto a  $x$ .

$$x = 2.20 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

Le pressioni all'equilibrio sono:

$$P_{\text{N}_2} = [0.862 - (2.20 \times 10^{-3})] \text{ atm} = \mathbf{0.860 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{H}_2} = [0.373 - (3)(2.20 \times 10^{-3})] \text{ atm} = \mathbf{0.366 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = (2)(2.20 \times 10^{-3} \text{ atm}) = \mathbf{4.40 \times 10^{-3} \text{ atm}}$$

È valida l'assunzione fatta sopra? Tipicamente, l'assunzione è considerata valida se  $x$  è meno del 5% del numero che abbiamo detto essere molto piccolo a confronto. È questo il caso?

### 15.85

(a) La somma delle frazioni molari deve essere uguale a uno.

$$X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} = 1 \quad \text{and} \quad X_{\text{CO}_2} = 1 - X_{\text{CO}}$$

Secondo il suggerimento la massa molecolare media è la somma dei prodotti della frazione molare di ciascun gas per la sua massa molare.

$$(X_{\text{CO}} \times 28.01 \text{ g}) + [(1 - X_{\text{CO}}) \times 44.01 \text{ g}] = 35 \text{ g}$$

Ricavando,  $X_{\text{CO}} = \mathbf{0.56}$  e  $X_{\text{CO}_2} = \mathbf{0.44}$

(b) Risolvendola rispetto alle pressioni  $P_{\text{totale}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 11 \text{ atm}$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 11 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} P_{\text{total}} = 0.56 \times 11 \text{ atm} = 6.2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} P_{\text{total}} = (0.44)(11 \text{ atm}) = 4.8 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(6.2)^2}{4.8} = \mathbf{8.0}$$

### 15.86

(a) L'equazione è: fruttosio  $\rightleftharpoons$  glucosio

Initial (M):	0.244	0
Change (M):	-0.131	+0.131
Equilibrium (M):	0.113	0.131

Calcoliamo la costante di equilibrio,  $K_c = \frac{[\text{glucose}]}{[\text{fructose}]} = \frac{0.131}{0.113} = 1.16$

$$\begin{aligned} \text{(b) Percent converted} &= \frac{\text{amount of fructose converted}}{\text{original amount of fructose}} \times 100\% \\ &= \frac{0.131}{0.244} \times 100\% = 53.7\% \end{aligned}$$

**15.87** Se sei partito con iodio radioattivo in fase solida, dovresti trovare iodio radioattivo in fase vapore all'equilibrio. Allo stesso modo se fossi partito con iodio radioattivo in fase vapore dovresti trovare iodio radioattivo in fase solida. Entrambe queste osservazioni indicano un equilibrio dinamico fra fase solida e fase vapore.

### 15.88

(a) C'è soltanto un componente in fase gassosa,  $O_2$ . La costante di equilibrio è semplicemente:  $K_P = P_{O_2}$   
Quindi  $K_P = 0.49$

(b) dall'equazione dei gas ideali, possiamo calcolare le moli di  $O_2$  prodotte dalla decomposizione di  $CuO$ .

$$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.49 \text{ atm})(2.0 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(1297 \text{ K})} = 9.2 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

Dall'equazione bilanciata,

$$(9.2 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2) \times \frac{4 \text{ mol } CuO}{1 \text{ mol } O_2} = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol } CuO \text{ decomposed}$$

$$\begin{aligned} \text{Fraction of } CuO \text{ decomposed} &= \frac{\text{amount of } CuO \text{ lost}}{\text{original amount of } CuO} \\ &= \frac{3.7 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0.16 \text{ mol}} = 0.23 \end{aligned}$$

(c) Se venisse usato un campione di 1.0 mole, la pressione dell'ossigeno sarebbe la stessa (0.49 atm) e sarebbe dovuta alla stessa quantità di  $O_2$ . Ricorda, un solido puro non influenza la posizione dell'equilibrio. Le moli di  $CuO$  perse saranno  $3.7 \times 10^{-2}$  mol. La frazione decomposta sarà:  $\frac{0.037}{1.0} = 0.037$

(d) Se il numero di moli di  $CuO$  fosse meno di  $3.7 \times 10^{-2}$  mol, l'equilibrio non si potrebbe raggiungere perché la pressione di  $O_2$  sarebbe meno di 0.49 atm. Perciò, il numero di moli minimo di  $CuO$  necessario per stabilire l'equilibrio deve essere leggermente superiore a  $3.7 \times 10^{-2}$  mol.

**15.89** Se inizialmente ci fossero 0.88 moli di  $CO_2$  e all'equilibrio ci fossero 0.11 moli, allora  
(0.88 - 0.11) moli = 0.77 moli che hanno reagito.

	NO	+	CO <sub>2</sub>	⇌	NO <sub>2</sub>	+	CO
Initial (mol):	3.9		0.88		0		0
Change (mol):	-0.77		-0.77		+0.77		+0.77
Equilibrium (mol):	(3.9 - 0.77)		0.11		0.77		0.77

Risolvendola rispetto alla costante di equilibrio:  $K_c = \frac{(0.77)(0.77)}{(3.9 - 0.77)(0.11)} = 1.7$

Nell'equazione bilanciata ci sono un numero uguale di moli di prodotti e reagenti; perciò, il volume del contenitore non influenzerà il calcolo della  $K_c$ . Possiamo ricavare la costante di equilibrio in termini di moli.

**15.90** Dobbiamo dapprima trovare le concentrazioni iniziali di tutte le specie nel sistema.

$$[\text{H}_2]_0 = \frac{0.714 \text{ mol}}{2.40 \text{ L}} = 0.298 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2]_0 = \frac{0.984 \text{ mol}}{2.40 \text{ L}} = 0.410 \text{ M}$$

$$[\text{HI}]_0 = \frac{0.886 \text{ mol}}{2.40 \text{ L}} = 0.369 \text{ M}$$

Calcola il quoziente di reazione sostituendo le concentrazioni iniziali nella equazione appropriata.

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]_0^2}{[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0} = \frac{(0.369)^2}{(0.298)(0.410)} = 1.11$$

Troviamo che  $Q_c$  è inferiore a  $K_c$ . L'equilibrio si sposterà a destra, diminuendo le concentrazioni di  $\text{H}_2$  ed  $\text{I}_2$  e aumentando la concentrazione di  $\text{HI}$ . Costruiamo la solita tabella. Sia  $x$  la diminuzione della concentrazione di  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ .

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}$
Initial (M):	0.298		0.410		0.369
Change (M):	-x		-x		+2x
Equilibrium (M):	(0.298 - x)		(0.410 - x)		(0.369 + 2x)

L'espressione della costante di equilibrio è:  $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0.369 + 2x)^2}{(0.298 - x)(0.410 - x)} = 54.3$

Questa diventa l'equazione quadratica:  $50.3x^2 - 39.9x + 6.48 = 0$

La radice più piccola è  $x = 0.228 \text{ M}$ . (Quella più grande è fisicamente impossibile).

Ricavata la  $x$ , calcola le concentrazioni all'equilibrio.

$$[\text{H}_2] = (0.298 - 0.228) \text{ M} = \mathbf{0.070 \text{ M}}$$

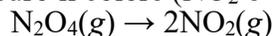
$$[\text{I}_2] = (0.410 - 0.228) \text{ M} = \mathbf{0.182 \text{ M}}$$

$$[\text{HI}] = [0.369 + 2(0.228)] \text{ M} = \mathbf{0.825 \text{ M}}$$

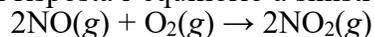
**15.91** Siamo partiti da A puro, perciò ogni A che scompare forma uguali quantità di B e C. Poiché la pressione totale è  $P$ , la pressione di  $\text{B} + \text{C} = P - 0.14 P = 0.86 P$ . La pressione di  $\text{B} = \text{C} = 0.43 P$ .

$$K_P = \frac{P_B P_C}{P_A} = \frac{(0.43 P)(0.43 P)}{0.14 P} = \mathbf{1.3 P}$$

**15.92** Il gas non può essere (a) perché il colore diventa più chiaro col riscaldamento. Scaldando (a) a  $150^\circ\text{C}$  si formerà dell' $\text{HBr}$ , che è incolore e renderà più chiaro piuttosto che scuro il gas. Il gas non può essere (b) perché  $\text{Br}_2$  non si dissocia in atomi di  $\text{Br}$  a  $150^\circ\text{C}$ , il colore non dovrebbe perciò cambiare. Il gas deve essere (c). Da  $25^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , il riscaldamento provoca la dissociazione di  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{NO}_2$ , rendendo più scuro il colore ( $\text{NO}_2$  è un gas bruno).



Sopra i  $150^\circ\text{C}$ , la  $\text{NO}_2$  si scinde in  $\text{NO}$  e  $\text{O}_2$  incolori.  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Un aumento di pressione di risposta l'equilibrio a sinistra, formando  $\text{NO}_2$ , causando così uno scurimento del gas.



**15.93** Data la seguente:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 0.65$$

(a) La temperatura ha le dimensioni di gradi Kelvin.

$$K_P = K_c(0.0821 T)^{\Delta n}$$

$$K_P = (0.65)(0.0821 \times 668)^{(2-4)} = 2.2 \times 10^{-4}$$

(b) Richiamando che  $K_{\text{forward}} = \frac{1}{K_{\text{reverse}}}$  perciò,  $K_c' = \frac{1}{0.65} = 1.5$

(c) Poiché l'equazione  $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  è equivalente a  $\frac{1}{2} [\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})]$

allora, la  $K_c'$  della reazione:  $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

È uguale  $(K_c)^{\frac{1}{2}}$  della reazione:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

Quindi,  $K_c' = (K_c)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{0.65} = 0.81$

(d) La  $K_P$  nella parte (b):

$$K_P = (1.5)(0.0821 \times 668)^{+2} = 4.5 \times 10^3$$

E la  $K_P$  nella parte (c):  $K_P = (0.81)(0.0821 \times 668)^{-1} = 0.015$

**15.94** La decomposizione di  $\text{N}_2\text{O}_4$  è un processo endotermico,  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Con l'aumentare della temperatura il sistema si sposta a destra per ristabilire l'equilibrio.

(a) Il colore si iscurisce (b) aumenta (c) diminuisce (d) aumenta (e) resta inalterato (conservazione della massa)

**15.95** La tensione di vapore dell'acqua è equivalente alla pressione parziale di  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

$$K_P = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0231$$

$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821T)^{\Delta n}} = \frac{0.0231}{(0.0821 \times 293)^1} = 9.60 \times 10^{-4}$$

**15.96** Il potassio è più volatile del sodio. Perciò rimuoverlo causa lo spostamento dell'equilibrio da sinistra a destra.

**15.97** Questo problema implica due tipi di ostacoli: calcoli che richiedono l'uso della densità o delle masse molari e applicazione della legge di Dalton delle pressioni parziali.

Possiamo calcolare la massa molecolare media della miscela gassosa dalla densità.  $\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$

Sia  $\overline{\mathcal{M}}$  la massa molecolare media di  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ . L'equazione sopra riportata diventa:

$$\overline{\mathcal{M}} = \frac{dRT}{P} = \frac{(2.9 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(347 \text{ K})}{1.3 \text{ atm}}$$

$$\overline{\mathcal{M}} = 63.6 \text{ g/mol}$$

La massa molecolare media è uguale alla somma delle masse molecolari di ciascun componente moltiplicata per le rispettive frazioni molari. Detto questo, possiamo calcolare la frazione molare di ciascun componente.

$$\overline{\mathcal{M}} = X_{\text{NO}_2} \mathcal{M}_{\text{NO}_2} + X_{\text{N}_2\text{O}_4} \mathcal{M}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 63.6 \text{ g/mol}$$

$$X_{\text{NO}_2} (46.01 \text{ g/mol}) + (1 - X_{\text{NO}_2})(92.01 \text{ g/mol}) = 63.6 \text{ g/mol}$$

$$X_{\text{NO}_2} = 0.618$$

Possiamo ora calcolare la pressione parziale di  $\text{NO}_2$  dalla frazione molare e dalla pressione totale.

$$P_{\text{NO}_2} = X_{\text{NO}_2} P_T$$

$$P_{\text{NO}_2} = (0.618)(1.3 \text{ atm}) = \mathbf{0.80 \text{ atm}}$$

Possiamo calcolare la pressione parziale di  $\text{N}_2\text{O}_4$  per differenza.

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_T - P_{\text{NO}_2}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1.3 - 0.80) \text{ atm} = \mathbf{0.50 \text{ atm}}$$

Infine, possiamo calcolare  $K_P$  per la dissociazione di  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0.80)^2}{0.50} = \mathbf{1.3}$$

### 15.98

(a) Poiché entrambe le reazioni sono endotermiche ( $\Delta H^\circ$  è positiva), secondo il principio di Le Châtelier i prodotti saranno favoriti ad alte temperature. Il processo di reforming del vapore è condotto a temperature molto alte (fra gli  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ). È interessante notare che in un impianto che usa il gas naturale (metano) sia per generare idrogeno che per il riscaldamento, circa un terzo del gas viene bruciato per mantenere alta la temperatura.

In ciascuna reazione ci sono più moli di prodotti che di reagenti; perciò ci aspettiamo che i prodotti siano favoriti a basse pressioni. In realtà le reazioni sono condotte ad alte pressioni. La ragione è che quando si usa l'idrogeno gassoso prodotto è usato nello stesso reattore (di solito nella sintesi dell'ammoniaca), un'alta pressione porta a rese più alte di ammoniaca.

#### (b)

(i) La relazione fra  $K_c$  e  $K_P$  è data dall'Equazione (14.5) del testo:  $K_P = K_c(0.0821 T)\Delta n$

Poiché  $\Delta n = 4 - 2 = 2$ , scriviamo:  $K_P = (18)(0.0821 \times 1073)^2 = \mathbf{1.4 \times 10^5}$

(ii) Sia  $x$  la quantità di  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (in atm) che sono fatte reagire. Scriviamo:

	$\text{CH}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$3\text{H}_2$
Initial (atm):	15		15		0		0
Change (atm):	-x		-x		+x		+3x
Equilibrium (atm):	15 - x		15 - x		x		3x

La costante di equilibrio è data da:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$1.4 \times 10^5 = \frac{(x)(3x)^3}{(15-x)(15-x)} = \frac{27x^4}{(15-x)^2}$$

Estraendo la radice quadrata su entrambi i membri, otteniamo:  $3.7 \times 10^2 = \frac{5.2x^2}{15-x}$

che può essere espressa come  $5.2x^2 + (3.7 \times 10^2)x - (5.6 \times 10^3) = 0$

Risolviendo l'equazione quadratica, otteniamo  $x = 13 \text{ atm}$  (L'altra soluzione di  $x$  è negativa ed è fisicamente impossibile.)

All'equilibrio, le pressioni sono:

$$P_{\text{CH}_4} = (15 - 13) = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = (15 - 13) = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3(13 \text{ atm}) = 39 \text{ atm}$$

**15.99** (a) si sposta a destra (b) si sposta a destra (c) nessun cambiamento (d) nessun cambiamento (e) nessun cambiamento (f) si sposta a sinistra (g) si sposta a destra

**15.100**

$$K_P = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{2.2}{2} = 1.1 \text{ atm}$$

$$K_P = (1.1)(1.1) = 1.2$$

**15.101** L'equilibrio è:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0.15^2}{0.20} = 0.113$$

Il volume è raddoppiato per cui la pressione è dimezzata. Calcoliamo  $Q_P$  e confrontiamola con  $K_P$ .

$$Q_P = \frac{\left(\frac{0.15}{2}\right)^2}{\left(\frac{0.20}{2}\right)} = 0.0563 < K_P$$

L'equilibrio si sposterà a destra. Dell' $\text{N}_2\text{O}_4$  reagirà, e si formerà dell' $\text{NO}_2$ . Poniamo  $x$  = quantità di  $\text{N}_2\text{O}_4$  che ha reagito.

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
Initial (atm):	0.10		0.075
Change (atm):	-x		+2x
Equilibrium (atm):	$0.10 - x$		$0.075 + 2x$

Sostituisci nella espressione della  $K_P$  e ricava  $x$ .

$$K_P = 0.113 = \frac{(0.075 + 2x)^2}{0.10 - x}$$

$$4x^2 + 0.413x - 5.67 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 0.0123$$

All'equilibrio:

$$P_{\text{NO}_2} = 0.075 + 2(0.0123) = 0.0996 \approx 0.100 \text{ atm}$$

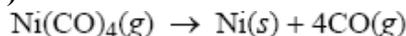
$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.10 - 0.0123 = 0.09 \text{ atm}$$

Controlla:  $K_P = \frac{(0.10)^2}{0.09} = 0.111$  abbastanza prossimo a 0.113

### 15.102

(a) Fai reagire il Ni con CO sopra i 50°C. Pompa via il vapore di Ni(CO)<sub>4</sub> (l'equilibrio si sposta a destra), lasciando le impurezze solide.

(b) Considera la reazione inversa:



$$\Delta H^\circ = 4\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - \Delta H_f^\circ[\text{Ni(CO)}_4]$$

$$\Delta H^\circ = (4)(-110.5 \text{ kJ/mol}) - (1)(-602.9 \text{ kJ/mol}) = 160.9 \text{ kJ/mol}$$

La decomposizione è endotermica, ed è favorita ad alte temperature. Scaldando Ni(CO)<sub>4</sub> sopra i 200°C lo si riconverte a Ni.

### 15.103

(a) Massa molare di PCl<sub>5</sub> = 208.2 g/mol

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\left(2.50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{208.2 \text{ g}}\right) \left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (523 \text{ K})}{0.500 \text{ L}} = 1.03 \text{ atm}$$

	PCl <sub>5</sub>	⇌	PCl <sub>3</sub>	+	Cl <sub>2</sub>
Initial (atm)	1.03		0		0
Change (atm)	-x		+x		+x
Equilibrium (atm)	1.03 - x		x		x

$$K_P = 1.05 = \frac{x^2}{1.03 - x}$$

$$x^2 + 1.05x - 1.08 = 0$$

$$x = 0.639$$

All'equilibrio:  $P_{\text{PCl}_5} = 1.03 - 0.639 = 0.39 \text{ atm}$

(c)  $P_T = (1.03 - x) + x + x = 1.03 + 0.639 = 1.67 \text{ atm}$

(d)  $\frac{0.639 \text{ atm}}{1.03 \text{ atm}} = 0.620$

### 15.104

(a)  $K_P = P_{\text{Hg}} = 0.0020 \text{ mmHg} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ atm} = 2.6 \times 10^{-6}$  (le costanti di equilibrio sono adimensionali)

$$K_c = \frac{K_P}{(0.0821T)^{\Delta n}} = \frac{2.6 \times 10^{-6}}{(0.0821 \times 299)^1} = 1.1 \times 10^{-7}$$

(b) Volume del laboratorio = (6.1 m)(5.3 m)(3.1 m) = 100 m<sup>3</sup>

$$[\text{Hg}] = K_c$$

$$\text{Massa totale del vapore} = \frac{1.1 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{200.6 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{0.01 \text{ m}}\right)^3 \times 100 \text{ m}^3 = \text{Hg } 2.2 \text{ g}$$

La concentrazione del vapore di mercury nella stanza è:

$$\frac{2.2 \text{ g}}{100 \text{ m}^3} = 0.022 \text{ g/m}^3 = 22 \text{ mg/m}^3$$

**Si!** Questa concentrazione supera il limite di sicurezza di  $0.05 \text{ mg/m}^3$ . E' meglio raccogliere rapidamente il mercurio rovesciato!

### 15.105

- (a) Un catalizzatore accelera la velocità diretta e quella inversa delle reazioni allo stesso modo.  
 (b) Un catalizzatore non cambia le energie dei reagenti e dei prodotti.  
 (c) La prima reazione è esotermica. Aumentando la temperatura favorirà la reazione inversa, aumentando la quantità di reagenti e diminuendo la quantità dei prodotti all'equilibrio. La costante di equilibrio,  $K$ , diminuirà. La seconda reazione è endotermica. Aumentare la temperatura favorirà la reazione diretta, e aumenterà la quantità di prodotto e diminuirà la quantità di reagenti all'equilibrio. La costante di equilibrio,  $K$ , aumenterà.  
 (d) Un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione per la reazione diretta e inversa allo stesso modo. Aggiungendo un catalizzatore ad una miscela di reazione porterà la miscela a raggiungere prima l'equilibrio. La stessa miscela d'equilibrio potrebbe essere ottenuta senza il catalizzatore, ma dovremo aspettare più a lungo per raggiungere l'equilibrio. Se si raggiunge l'equilibrio con o senza il catalizzatore, allora la costante di equilibrio è la stessa.

**15.106** Prima calcoliamola concentrazione iniziale di ammoniaca.

$$[\text{NH}_3] = \frac{14.6 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17.03 \text{ g NH}_3}}{4.00 \text{ L}} = 0.214 \text{ M}$$

Costruiamo una tabella per rappresentare le concentrazioni all'equilibrio. Rappresentiamo la quantità di  $\text{NH}_3$  che reagisce come  $2x$ .

	$2\text{NH}_3(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2(\text{g})$	$+$	$3\text{H}_2(\text{g})$
Initial (M):	0.214		0		0
Change (M):	$-2x$		$+x$		$+3x$
Equilibrium (M):	$0.214 - 2x$		$x$		$3x$

Sostituiamo nell'espressione della costante di equilibrio per ricavare  $x$ .

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$0.83 = \frac{(x)(3x)^3}{(0.214 - 2x)^2} = \frac{27x^4}{(0.214 - 2x)^2}$$

Estraendo la radice quadrata di ambi i membri dell'equazione dà:  $0.91 = \frac{5.20x^2}{0.214 - 2x}$

Riorganizzando,  $5.20x^2 + 1.82x - 0.195 = 0$

Risolvendo l'equazione quadratica si ottengono le soluzioni:  $x = 0.086 \text{ M}$  and  $x = -0.44 \text{ M}$

La radice positiva è la risposta corretta. Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{NH}_3] = 0.214 - 2(0.086) = 0.042 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = 0.086 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 3(0.086) = 0.26 \text{ M}$$

**15.119** In ogni parte di questo problema possiamo usare la seguente equazione per calcolare  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{oppure} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [H^+][OH^-]$$

(a) In questo caso, le concentrazioni sono quelle all'equilibrio a 25°C. Poiché la reazione è all'equilibrio,  $\Delta G = 0$ . Questo è vantaggioso, perché ci permette di calcolare  $\Delta G^\circ$ . Ricorda anche che all'equilibrio,  $Q = K$ . Possiamo scrivere:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_w$$

$$\Delta G^\circ = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln(1.0 \times 10^{-14}) = 8.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

(b)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [H^+][OH^-]$

$$\Delta G = (8.0 \times 10^4 \text{ J/mol}) + (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln[(1.0 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-4})] = 4.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

(c)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [H^+][OH^-]$

$$\Delta G = (8.0 \times 10^4 \text{ J/mol}) + (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln[(1.0 \times 10^{-12})(2.0 \times 10^{-8})] = -3.2 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

(d)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [H^+][OH^-]$

$$\Delta G = (8.0 \times 10^4 \text{ J/mol}) + (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln[(3.5)(4.8 \times 10^{-4})] = 6.4 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

### 15.120



(b) L'agente ossidante è NO; L'agente riducente è CO.

(c)  $\Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) - 2\Delta G_f^\circ(\text{CO}) - 2\Delta G_f^\circ(\text{NO})$

$$\Delta G^\circ = (2)(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (0) - (2)(-137.3 \text{ kJ/mol}) - (2)(86.7 \text{ kJ/mol}) = -687.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = \frac{6.876 \times 10^5 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})} = 277.5$$

$$K_P = 3 \times 10^{120}$$

(d)  $Q_P = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{NO}}^2} = \frac{(0.80)(0.030)^2}{(5.0 \times 10^{-5})^2 (5.0 \times 10^{-7})^2} = 1.2 \times 10^{18}$

Poiché  $Q_P \ll K_P$ , la reazione procederà da **sinistra a destra**.

(e)  $\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) - 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO})$   
 $\Delta H^\circ = (2)(-393.5 \text{ kJ/mol}) + (0) - (2)(-110.5 \text{ kJ/mol}) - (2)(90.4 \text{ kJ/mol}) = -746.8 \text{ kJ/mol}$   
 Poiché  $\Delta H^\circ$  è negativa, aumentare la temperatura farà diminuire la  $K_P$ , aumentando così la quantità di reagenti e diminuendo quella dei prodotti. **No**, la formazione di  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  non è favorita aumentando la temperatura.

### 15.121

(a) A due differenti temperature  $T_1$  e  $T_2$ ,

$$\Delta G_1^\circ = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT \ln K_1 \quad (1)$$

$$\Delta G_2^\circ = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT \ln K_2 \quad (2)$$

Riorganizzando le equazioni (1) e (2),

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

Sottraendo l'Equazione (3) dall'Equazione (4) si ottiene,

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \left( \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

(b) Usando l'equazione che abbiamo appena ottenuto, possiamo calcolare la costante di equilibrio a 65°C.

$$K_1 = 4.63 \times 10^{-3} \quad T_1 = 298 \text{ K}$$

$$K_2 = ? \quad T_2 = 338 \text{ K}$$

$$\ln \frac{K_2}{4.63 \times 10^{-3}} = \frac{58.0 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left( \frac{338 \text{ K} - 298 \text{ K}}{(338 \text{ K})(298 \text{ K})} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{4.63 \times 10^{-3}} = 2.77$$

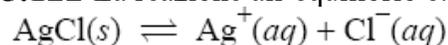
Facendo l'antilogaritmo su entrambi i membri dell'equazione,

$$\frac{K_2}{4.63 \times 10^{-3}} = e^{2.77}$$

$$\mathbf{K_2 = 0.074}$$

$K_2 > K_1$ , come si può prevedere per un  $\Delta H^\circ$  positivo. Ricorda che un aumento di temperatura sposterà l'equilibrio verso la reazione endotermica; vale a dire, la decomposizione di  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**15.122** La reazione all'equilibrio è:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

Possiamo calcolare l'entalpia standard di reazione dalle entalpie standard di formazione dell'Appendice 2 del testo.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta H_f^\circ(\text{AgCl})$$

$$\Delta H^\circ = (1)(105.9 \text{ kJ/mol}) + (1)(-167.2 \text{ kJ/mol}) - (1)(-127.0 \text{ kJ/mol}) = 65.7 \text{ kJ/mol}$$

Dal Problema 15.122(a):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$K_1 = 1.6 \times 10^{-10} \quad T_1 = 298 \text{ K}$$

$$K_2 = ? \quad T_2 = 333 \text{ K}$$

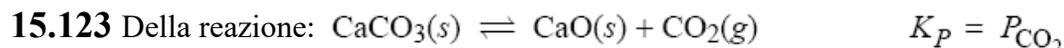
$$\ln \frac{K_2}{1.6 \times 10^{-10}} = \frac{6.57 \times 10^4 \text{ J}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left( \frac{333 \text{ K} - 298 \text{ K}}{(333 \text{ K})(298 \text{ K})} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{1.6 \times 10^{-10}} = 2.79$$

$$\frac{K_2}{1.6 \times 10^{-10}} = e^{2.79}$$

$$K_2 = 2.6 \times 10^{-9}$$

L'aumento di  $K$  indica che la solubilità aumenta con la temperatura.



Usando l'Equazione dal Problema 15.122:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Sostituendo,

$$\ln \frac{1829}{22.6} = \frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left( \frac{1223 \text{ K} - 973 \text{ K}}{(973 \text{ K})(1223 \text{ K})} \right)$$

Risolvendo,  $\Delta H^\circ = 1.74 \times 10^5 \text{ J/mol} = 174 \text{ kJ/mol}$

**15.124** (a)  $\Delta S > 0$  (b)  $\Delta S < 0$  (c)  $\Delta S > 0$  (d)  $\Delta S > 0$

**15.125** Non c'è connessione fra la spontaneità di una reazione prevista dal  $\Delta G$  e la velocità alla quale si verifica la reazione. Una variazione di energia libera negativa ci dice che una reazione può potenzialmente avvenire, ma non dà indicazione della velocità. Il fatto che una reazione abbia luogo a velocità apprezzabile significa che la differenza di energia libera  $\Delta G$  è negativa?

**15.126** Per la reazione data possiamo calcolare la variazione di energia libera standard dalle energie libere standard di formazione (vedi Appendice 2 del testo). Possiamo quindi calcolare la costante di equilibrio,  $K_P$ , dalla variazione di energia libera standard.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ[\text{Ni}(\text{CO})_4] - [4\Delta G_f^\circ(\text{CO}) + \Delta G_f^\circ(\text{Ni})]$$

$$\Delta G^\circ = (1)(-587.4 \text{ kJ/mol}) - [(4)(-137.3 \text{ kJ/mol}) + (1)(0)] = -38.2 \text{ kJ/mol} = -3.82 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

Sostituisci  $\Delta G^\circ$ ,  $R$ , e  $T$  (in K) nella seguente equazione per ricavare  $K_P$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-3.82 \times 10^4 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(353 \text{ K})}$$

$$K_P = 4.5 \times 10^5$$

**15.127** La  $K_P$  in (a) è il quadrato della  $K_P$  in (b). Entrambe  $\Delta G^\circ$  e  $K_P$  dipendono dal numero di moli di reagenti e di prodotti specificati nell'equazione bilanciata.

$$(a) \quad \Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{HBr}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{Br}_2) = (2)(-53.2 \text{ kJ/mol}) - (1)(0) - (1)(0)$$

$$\Delta G^\circ = -106.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{106.4 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 42.9$$

$$K_P = 4 \times 10^{18}$$

$$(b) \quad \Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{HBr}) - \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(\text{Br}_2) = (1)(-53.2 \text{ kJ/mol}) - (\frac{1}{2})(0) - (\frac{1}{2})(0)$$

$$\Delta G^\circ = -53.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{53.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 21.5$$

$$K_P = 2 \times 10^9$$

**15.128** Teniamo cifre significative addizionali nel calcolo per minimizzare gli errori di arrotondamento. La costante di equilibrio è correlata alla variazione di energia libera standard dalla seguente equazione:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$2.12 \times 10^5 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K}) \ln K_P$$

$$K_P = 6.894 \times 10^{-38}$$

Possiamo scrivere l'espressione della costante di equilibrio della reazione.

$$K_P = \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

$$P_{\text{O}_2} = (K_P)^2$$

$$P_{\text{O}_2} = (6.894 \times 10^{-38})^2 = 4.8 \times 10^{-75} \text{ atm}$$

Questa pressione è troppo piccola per essere misurata.

**15.129** Sia (a) sia (b) si applicano ad una reazione con un  $\Delta G^\circ$  negativo. L'affermazione (c) non è sempre vera. Una reazione endotermica che abbia un  $\Delta S^\circ$  positivo (aumento di entropia) avrà un valore di  $\Delta G^\circ$  negativo ad alte temperature.

### 15.130

(a) Se il  $\Delta G^\circ$  della reazione è 173.4 kJ/mol, allora

$$\Delta G_f^\circ = \frac{173.4 \text{ kJ/mol}}{2} = \mathbf{86.7 \text{ kJ/mol}}$$

(b)  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$

$$173.4 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_P$$

$$K_P = \mathbf{4 \times 10^{-31}}$$

(c) Il  $\Delta H^\circ$  della reazione è  $2 \times \Delta H_{f0}(\text{NO}) = (2)(86.7 \text{ kJ/mol}) = 173.4 \text{ kJ/mol}$ . Usando l'equazione del Problema 15.122:

$$\ln \frac{K_2}{4 \times 10^{-31}} = \frac{173.4 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}} \left( \frac{1373 \text{ K} - 298 \text{ K}}{(1373 \text{ K})(298 \text{ K})} \right)$$

$$K_2 = \mathbf{3 \times 10^{-7}}$$

(d) I lampi promuovono la formazione di NO (da  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  dell'aria) che infine portano alla formazione di ioni nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), un nutriente essenziale per le piante.

**15.131** Scriviamo le due equazioni come segue. La variazione di energia libera standard per la reazione complessiva sarà la somma dei due stadi.



Possiamo ora calcolare la costante di equilibrio dalla variazione di energia libera standard,  $\Delta G^\circ$ .

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-10.1 \times 10^3 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(673 \text{ K})} \quad \ln K = 1.81$$

$$\mathbf{K = 6.1}$$

**15.132**

(a)  $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_f^\circ(\text{Fe}) - 2\Delta G_f^\circ(\text{H}^+)]$

$$\Delta G^\circ = (1)(0) + (1)(-84.9 \text{ kJ/mol}) - (1)(0) - (2)(0)$$

$$\Delta G^\circ = -84.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-84.9 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = \mathbf{7.6 \times 10^{14}}$$

(b)  $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \Delta G_f^\circ(\text{Cu}) - 2\Delta G_f^\circ(\text{H}^+)]$

$$\Delta G^\circ = 64.98 \text{ kJ/mol}$$

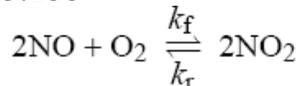
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$64.98 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = \mathbf{4.1 \times 10^{-12}}$$

La serie delle attività è corretta. Il valore molto grande di  $K$  della reazione (a) indica che i *prodotti* sono molto favoriti; mentre i valori di  $K$  molto piccoli per la reazione (b) indicano che i *reagenti* sono molto favoriti.

### 15.133



$$\Delta G^\circ = (2)(51.8 \text{ kJ/mol}) - (2)(86.7 \text{ kJ/mol}) - 0 = -69.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-69.8 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = 1.7 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}$$

$$K = \frac{k_f}{k_r}$$

$$1.7 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} = \frac{7.1 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_r}$$

$$k_r = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### 15.134

(a) Questa è una reazione redox di disproportionamento rovesciata.

(b)  $\Delta G^\circ = (2)(-228.6 \text{ kJ/mol}) - (2)(-33.0 \text{ kJ/mol}) - (1)(-300.4 \text{ kJ/mol})$

$$\Delta G^\circ = -90.8 \text{ kJ/mol}$$

$$-90.8 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = 8.2 \times 10^{15}$$

A causa del grande valore di  $K$ , questo metodo è efficiente per rimuovere la  $\text{SO}_2$ .

(c)  $\Delta H^\circ = (2)(-241.8 \text{ kJ/mol}) + (3)(0) - (2)(-20.15 \text{ kJ/mol}) - (1)(-296.1 \text{ kJ/mol})$

$$\Delta H^\circ = -147.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = (2)(188.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (3)(31.88 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - (2)(205.64 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - (1)(248.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$$

$$\Delta S^\circ = -186.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

A causa della variazione negativa dell'entropia,  $\Delta S^\circ$ , la variazione di energia libera,  $\Delta G^\circ$ , sarà anch'essa positiva a temperature più alte. Perciò, la reazione sarà **meno efficiente** ad alta temperatura.

**15.135** (1) Misura  $K$  e usa  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ; (2) Misura  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  e usa  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

### 15.136



$$\Delta G^\circ = 3\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta G_f^\circ(\text{O}_3) = 0 - (2)(163.4 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -326.8 \text{ kJ/mol}$$

$$-326.8 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(243 \text{ K}) \ln K_P$$

$$K_P = 1.8 \times 10^{70}$$

A causa del grande valore di  $K$  ti aspetteresti che questa reazione sia spontanea nel senso diretto. Tuttavia, questa reazione ha una **grande energia di attivazione**, e perciò la velocità è estremamente lenta.

**15.137** Poiché abbiamo a che fare con lo stesso ione ( $\text{K}^+$ ), l'Equazione (17.13) del testo può essere scritta come:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = 0 + (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(310 \text{ K}) \ln \left( \frac{400 \text{ mM}}{15 \text{ mM}} \right)$$

$$\Delta G = 8.5 \times 10^3 \text{ J/mol} = 8.5 \text{ kJ/mol}$$

**15.138** Prima, dobbiamo calcolare  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  della reazione per poter calcolare  $\Delta G^\circ$ .  $\Delta H^\circ = -41.2 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta S^\circ = -42.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ . Poi, calcoliamo  $\Delta G^\circ$  a  $300^\circ\text{C}$  o  $573 \text{ K}$ , assumendo che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  non siano temperatura-dipendenti.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -41.2 \times 10^3 \text{ J/mol} - (573 \text{ K})(-42.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$$

$$\Delta G^\circ = -1.71 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

Avendo ricavato  $\Delta G^\circ$ , possiamo calcolare  $K_P$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$-1.71 \times 10^4 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(573 \text{ K}) \ln K_P$$

$$\ln K_P = 3.59$$

$$K_P = 36$$

A causa della variazione negativa dell'entropia calcolata sopra, ci aspettiamo che  $\Delta G^\circ$  sia positivo a una temperatura sopra i  $300^\circ\text{C}$ . dobbiamo trovare la temperatura alla quale  $\Delta G^\circ$  diventa zero. Questa è la temperatura alla quale reagenti e prodotti sono ugualmente favoriti ( $K_P = 1$ ).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-41.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{-42.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}}$$

$$T = 981 \text{ K} = 708^\circ\text{C}$$

Questo calcolo mostra che a 708°C,  $\Delta G^\circ = 0$  e la costante di equilibrio  $K_P = 1$ . Sopra i 708°C,  $\Delta G^\circ$  è positivo e  $K_P$  sarà più piccola di 1, ed i reagenti saranno favoriti rispetto ai prodotti. Nota che la temperatura di 708°C è soltanto una stima, perché abbiamo assunto che entrambi  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura.

Usando un catalizzatore più efficiente non aumenterà la  $K_P$  ad una data temperatura, perché il catalizzatore accelera sia la reazione diretta che quella inversa. Il valore di  $K_P$  rimarrà lo stesso.

**15.139** Possiamo calcolare  $K_P$  da  $\Delta G^\circ$ .

$$\Delta G^\circ = (1)(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (0) - (1)(-137.3 \text{ kJ/mol}) - (1)(-255.2 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -1.9 \text{ kJ/mol}$$

$$-1.9 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(1173 \text{ K}) \ln K_P$$

$$K_P = 1.2$$

Adesso, dalla  $K_P$ , possiamo calcolare le frazioni molari di CO e CO<sub>2</sub>.

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 1.2 \quad P_{\text{CO}_2} = 1.2P_{\text{CO}}$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + 1.2P_{\text{CO}}} = \frac{1}{2.2} = 0.45$$

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - 0.45 = 0.55$$

Abbiamo assunto che  $\Delta G^\circ$  calcolato dai valori di  $\Delta G_f^\circ$  fosse indipendente dalla temperatura. I valori di  $\Delta G_f^\circ$  nell'Appendice 2 del testo sono misurati a 25°C, ma la temperatura della reazione è 900°C.

**15.140**  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  and,  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ . Sostituendo,

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G = RT(\ln Q - \ln K)$$

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right)$$

Se  $Q > K$ ,  $\Delta G > 0$ , e la reazione netta procederà da destra a sinistra (vedi Figura 14.4 del testo). Se  $Q < K$ ,  $\Delta G < 0$ , e la reazione netta procederà da sinistra a destra. Se  $Q = K$ ,  $\Delta G = 0$ . Il sistema è all'equilibrio.

**15.141** Poiché il catalizzatore è esposto al sistema reagente, catalizzerà la reazione  $2A \rightarrow B$ . Questo spostamento porterà ad una diminuzione del numero di molecole gassose, e la pressione del gas diminuirà. Il pistone verrà spinto giù dalla pressione atmosferica. Quando la scatola è coperta il catalizzatore non è più capace di favorire la reazione. Per ristabilire l'equilibrio, il passaggio  $B \rightarrow 2A$  sarà dominante. Questo aumenta la pressione e il pistone sale, e così via.

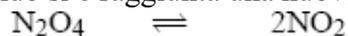
**Conclusion:** Un tale catalizzatore darebbe luogo ad una macchina a moto perpetuo (il pistone si muoverebbe su e giù per sempre) che produrrebbe lavoro senza aver bisogno di energia o consumo di sostanze chimiche. Una macchina come questa non può esistere.

**15.142** Inizialmente, all'equilibrio:  $[\text{NO}_2] = 0.0475 \text{ M}$  e  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.491 \text{ M}$ . Nell'istante in cui il volume è dimezzato, la concentrazione raddoppia.

$[\text{N}_2\text{O}_4] = 2(0.491 \text{ M}) = 0.982 \text{ M}$  e  $[\text{NO}_2] = 2(0.0475 \text{ M}) = 0.0950 \text{ M}$ . Il sistema non è più all'equilibrio. Il sistema si sposterà a sinistra rimuovendo l'aumento di pressione quando il volume è

dimezzato.

Quando si è raggiunta una nuova posizione dell'equilibrio scriveremo:



$$0.982 M + x \quad 0.0950 M - 2x$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.0950 - 2x)^2}{(0.982 + x)}$$

$$4x^2 - 0.3846x + 4.478 \times 10^{-3} = 0$$

Ricaviamo  $x = 0.0826 M$  (impossibile) e  $x = 0.0136 M$

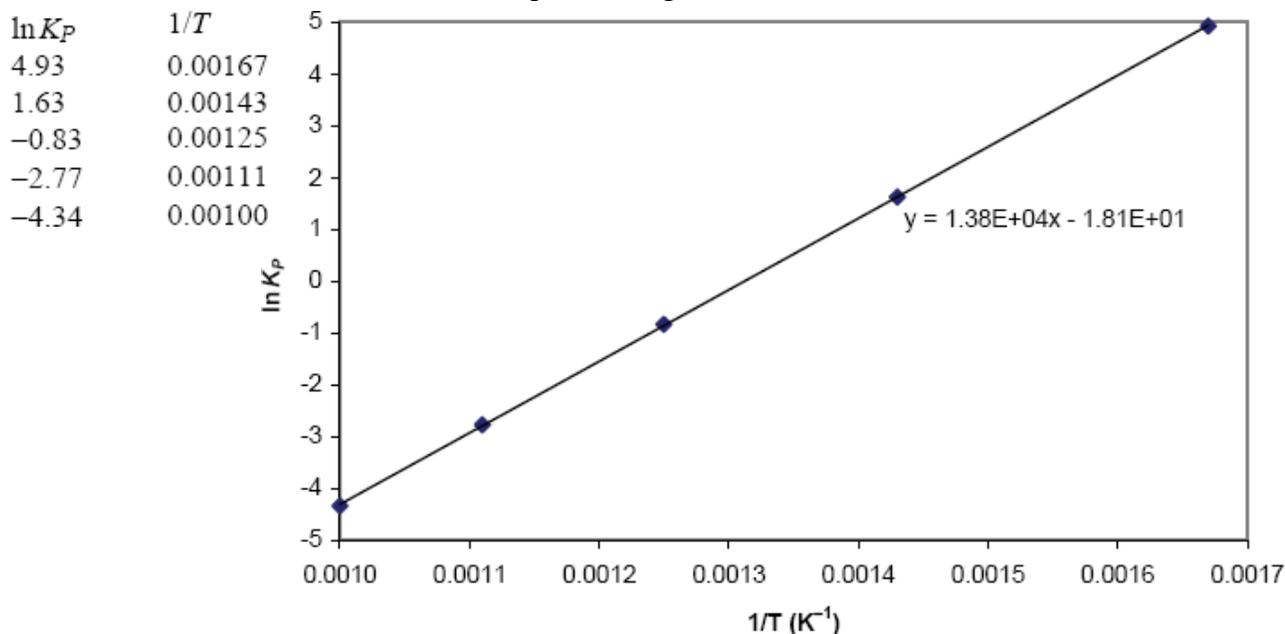
Al nuovo equilibrio,

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.982 + 0.0136 = \mathbf{0.996 M}$$

$$[\text{NO}_2] = 0.0950 - (2 \times 0.0136) = \mathbf{0.0678 M}$$

Come possiamo vedere, la nuova concentrazione all'equilibrio di  $\text{NO}_2$  è *maggiore* della concentrazione iniziale all'equilibrio. (0.0475 M). Perciò il gas apparirà *più scuro*!

**15.143** Per determinare  $\Delta H^\circ$ , dobbiamo riportare in grafico  $\ln K_P$  in funzione di  $1/T$ .



La pendenza del grafico è  $-\Delta H^\circ/R$ .

$$1.38 \times 10^4 \text{ K} = -\frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta H^\circ = -1.15 \times 10^5 \text{ J/mol} = -115 \text{ kJ/mol}$$

### 15.144

(a) Cominciamo a scrivere l'equazione di van't Hoff a due differenti temperature.

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + C$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + C$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} - \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2}$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Assumendo una reazione endotermica,  $\Delta H^\circ > 0$  e  $T_2 > T_1$ .

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0, \text{ che significa che } \ln \frac{K_1}{K_2} < 0$$

o  $K_1 < K_2$ . Una  $K_2$  maggiore indica che ci sono più prodotti all'equilibrio quando la temperatura viene aumentata. Questo è in accordo con il principio di LeChatelier che prevede che un aumento di temperatura favorisca la reazione diretta endotermica. Per una reazione esotermica vale l'opposto della discussione appena fatta.

(b) Trattando  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$   $\Delta H_{\text{vap}} = ?$  come equilibrio eterogeneo,  $K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Sostituiamo nell'equazione derivata nella parte (a) si ricava  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{31.82 \text{ mmHg}}{92.51 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left( \frac{1}{323 \text{ K}} - \frac{1}{303 \text{ K}} \right)$$

$$-1.067 = \Delta H^\circ (-2.458 \times 10^{-5})$$

$$\Delta H^\circ = 4.34 \times 10^4 \text{ J/mol} = 43.4 \text{ kJ/mol}$$

**15.145** Usando l'Equazione (14.10) del testo, possiamo calcolare  $k_{-1}$ :  $k = Ae^{-E_a/RT}$

Poi, possiamo calcolare  $k_1$  usando l'espressione  $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$  (vedi Paragrafo 14.1 del testo)

$$k_{-1} = (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) e^{-\left( \frac{41 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} \right)}$$

$$k_{-1} = 6.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$9.83 \times 10^3 = \frac{k_1}{6.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_1 = 6.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

**15.146** Cominciamo con una tabella.

	$A_2$	+	$B_2$	$\rightleftharpoons$	$2AB$
Initial (mol):	1		3		0
Change (mol):	$-\frac{x}{2}$		$-\frac{x}{2}$		+x
Equilibrium (mol):	$1 - \frac{x}{2}$		$3 - \frac{x}{2}$		x

Dopo l'aggiunta di 2 moli di A,

	$A_2$	+	$B_2$	$\rightleftharpoons$	$2AB$
Initial (mol):	$3 - \frac{x}{2}$		$3 - \frac{x}{2}$		x
Change (mol):	$-\frac{x}{2}$		$-\frac{x}{2}$		+x
Equilibrium (mol):	$3 - x$		$3 - x$		$2x$

Scrivi due differenti espressioni per le costanti di equilibrio.

$$K = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

$$K = \frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right)\left(3 - \frac{x}{2}\right)} \quad \text{e} \quad K = \frac{(2x)^2}{(3-x)(3-x)}$$

Uguaglia le espressioni della costante di equilibrio e ricaviamo  $x$ .

$$\frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right)\left(3 - \frac{x}{2}\right)} = \frac{(2x)^2}{(3-x)(3-x)}$$

$$\frac{1}{\frac{1}{4}(x^2 - 8x + 12)} = \frac{4}{x^2 - 6x + 9}$$

$$-6x + 9 = -8x + 12$$

$$x = 1.5$$

Sostituisci  $x$  in una delle espressioni della costante di equilibrio e ricaviamo  $K$ .

$$K = \frac{(2x)^2}{(3-x)(3-x)} = \frac{(3)^2}{(1.5)(1.5)} = 4.0$$

Sostituisci  $x$  nell'altra espressione della costante di equilibrio per vedere se ottieni lo stesso valore di  $K$ . Nota che abbiamo usato le moli invece della molarità per le concentrazioni, perché il volume si semplifica nell'espressione della costante di equilibrio.

### 15.147

(a) Prima calcoliamo le moli di  $I_2$ .

$$\text{mol } I_2 = 0.032 \text{ g } I_2 \times \frac{1 \text{ mol } I_2}{253.8 \text{ g } I_2} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Sia  $x$  il numero di moli di  $I_2$  che si scioglie in  $CCl_4$ ,  $(1.26 \times 10^{-4} - x)$  mol rimangono sciolte nell'acqua. Scriviamo le espressioni delle concentrazioni di  $I_2$  in  $CCl_4$  e  $H_2O$ .

$$[I_2(aq)] = \frac{(1.26 \times 10^{-4} - x) \text{ mol}}{0.200 \text{ L}} \quad \text{e} \quad [I_2(CCl_4)] = \frac{x \text{ mol}}{0.030 \text{ L}}$$

Poi sostituiamo queste concentrazioni nell'espressione della costante di equilibrio e ricaviamo  $x$ .

$$K = \frac{[I_2(CCl_4)]}{[I_2(aq)]}$$

$$83 = \frac{\frac{x}{0.030}}{\frac{(1.26 \times 10^{-4} - x)}{0.200}}$$

$$83(1.26 \times 10^{-4} - x) = 6.67x$$

$$x = 1.166 \times 10^{-4}$$

La frazione di  $I_2$  che rimane nella fase acquosa è:  $\text{fraction } (f) = \frac{(1.26 \times 10^{-4}) - (1.166 \times 10^{-4})}{1.26 \times 10^{-4}} = 0.075$

(b) La prima estrazione lascia soltanto 7.5%  $I_2$  nell'acqua. La successiva estrazione con 0.030 L di  $CCl_4$  lascerà soltanto  $(0.075)(0.075) = 5.6 \times 10^{-3}$ . Questa è la frazione rimanente dopo la seconda estrazione ed è soltanto 0.56%.

(c) In una singola estrazione, usando 0.060 L di  $CCl_4$ , se poniamo  $y$  come il numero di moli di  $I_2$  in  $CCl_4$ .

$$83 = \frac{\frac{y}{0.060}}{\frac{(1.26 \times 10^{-4} - y)}{0.200}}$$

$$83(1.26 \times 10^{-4} - y) = 3.33y$$

$$y = 1.211 \times 10^{-4}$$

La frazione di  $I_2$  rimanente in fase acquosa è:  $\text{fraction } (f) = \frac{(1.26 \times 10^{-4}) - (1.211 \times 10^{-4})}{1.26 \times 10^{-4}} = 0.039$

La frazione di  $I_2$  che resta disciolta in acqua è 0.039 o 3.9%. L'estrazione con 0.060 L di  $CCl_4$  non è così efficace come le due estrazioni distinte di 0.030 L ciascuna.

**15.148** Possiamo calcolare  $\Delta G^\circ$  a 872 K dalla costante di equilibrio,  $K$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(872 \text{ K}) \ln(1.80 \times 10^{-4})$$

$$\Delta G^\circ = 6.25 \times 10^4 \text{ J/mol} = \mathbf{62.5 \text{ kJ/mol}}$$

Usiamo l'equazione ottenuta nel Problema 17.49 per calcolare  $\Delta H^\circ$ .

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0.0480}{1.80 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left( \frac{1}{872 \text{ K}} - \frac{1}{1173 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H^\circ = 157.8 \text{ kJ/mol}$$

ora che entrambi  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  sono noti, possiamo calcolare  $\Delta S^\circ$  a 872 K.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$62.5 \times 10^3 \text{ J/mol} = (157.8 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (872 \text{ K})\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 109 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$