

La reazione: $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$ è caratterizzata da $\Delta H^\circ = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -198.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Determinare se la reazione procede spontaneamente verso destra o verso sinistra a 25°C e a 2500°C ; determinare a quale T la reazione non procede spontaneamente né verso i prodotti né verso i reagenti; determinare la costante di equilibrio a 25°C ; determinare qualitativamente l'effetto dell'aggiunta di reagenti e di prodotti alla miscela di reazione all'equilibrio, e l'effetto del volume.

1 - spontaneità a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -92200 \text{ J mol}^{-1} - [298 \text{ K} * (-198,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \approx -33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G < 0$, quindi a 25°C la reazione procede spontaneamente verso destra.

2 - spontaneità a $2500^\circ\text{C} = 2773 \text{ K}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -92200 \text{ J mol}^{-1} - [2773 \text{ K} * (-198,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \approx +459 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G > 0$, quindi a 2500°C la reazione procede spontaneamente verso sinistra.

3 - temperatura in cui la reazione non procede né verso i prodotti né verso i reagenti:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S; \text{ quindi } T = \Delta H/\Delta S = -92200 \text{ J mol}^{-1} / -198,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx 464 \text{ K} = 191^\circ\text{C}$$

4 - costante di equilibrio (K_{eq}) a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} = -33 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (come calcolato al punto 1),}$$

dove: $R = \text{costante dei gas perfetti} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$K_{\text{eq}} = \exp[-\Delta G/(RT)] = \exp[33 / (8,314 * 298)] = 1,013$$

5 - valutare qualitativamente l'aggiunta di reagenti o prodotti alla miscela all'equilibrio e l'effetto sul volume

$$K_{\text{eq}} = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{N}_2) * p(\text{H}_2)^3); \text{ a } 25^\circ\text{C } K_{\text{eq}} \approx 1, \text{ quindi: } p(\text{NH}_3) \approx p(\text{N}_2) \approx p(\text{H}_2) \approx 1$$

5a - Aggiunta di reagenti (ad esempio $p(\text{N}_2) = 2$)

$$Q = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{N}_2) * p(\text{H}_2)^3) \approx 0,5 < K_{\text{eq}}$$

L'equilibrio si sposterà verso i prodotti, verrà consumato un certo quantitativo di N_2 ($2 - x$) e di H_2 ($1 - 3x$). In contemporanea si formerà un certo quantitativo NH_3 ($1 + 2x$). L'equazione delle pressioni all'equilibrio sarà quindi: $K_{\text{eq}} = (1 + 2x)^2 / ((2 - x) * (1 - 3x)^3)$. Risolvendo rispetto ad x e sommando tutte le pressioni si otterranno informazioni sulla variazione del volume al variare della concentrazione dei reagenti.

5b - Aggiunta di prodotti (ad esempio $p(\text{NH}_3) = 2$)

$$Q = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{N}_2) * p(\text{H}_2)^3) \approx 4 > K_{\text{eq}}$$

L'equilibrio si sposterà verso i reagenti, verrà consumato un certo quantitativo di NH_3 ($2 - 2x$) e si formerà un certo quantitativo di N_2 e H_2 , ($1 + x$) e ($1 + 3x$) rispettivamente. L'equazione delle pressioni all'equilibrio sarà quindi: $K_{\text{eq}} = (2 - 2x)^2 / ((1 + x) * (1 + 3x)^3)$.

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio in fase gassosa ottenute miscelando idrogeno e iodio a dare ioduro di idrogeno a 700 K sapendo che le concentrazioni iniziali di idrogeno e iodio sono 1 M e che la costante di equilibrio è 54,7. Determinare quantitativamente l'effetto dell'aggiunta di reagenti e di prodotti alla miscela di reazione all'equilibrio, e l'effetto del volume.

La reazione bilanciata da considerare è: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$

$$K_{\text{eq}} = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]) = 54,7$$

$Q = 0 / (1 \cdot 1) = 0 < K_{\text{eq}}$; quindi l'equilibrio si sposta a destra.

	H_2	I_2	HI
Concentrazioni iniziali:	1 M	1 M	0 M
Concentrazioni all'equilibrio:	$(1 - x)$ M	$(1 - x)$ M	$2x$ M

$$K_{\text{eq}} = (2x)^2 / (1 - x)^2 = 4x^2 / (1 - 2x + x^2) \quad \dots \text{ riordinando } \dots$$

$$x^2(K_{\text{eq}} - 4) - 2xK_{\text{eq}} + K_{\text{eq}} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{2K_{\text{eq}} \pm \sqrt{4K_{\text{eq}}^2 - 4K_{\text{eq}}(K_{\text{eq}} - 4)}}{2(K_{\text{eq}} - 4)} = \frac{2K_{\text{eq}} \pm 4\sqrt{K_{\text{eq}}}}{2K_{\text{eq}} - 8}$$

$x_1 = 1,358$; $x_2 = 0,794$. Poiché x non può essere maggiore di 1 (la concentrazione iniziale di H_2 e I_2) allora $x = 0,794$.

Quindi: $[\text{HI}]_{\text{eq}} = 1,588$ M
 $[\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{I}_2]_{\text{eq}} = 0,206$ M

Moli totali in un litro di miscela di reazione = $1,588 + 0,206 + 0,206 = 2,000$ mol

- Effetto dell'aggiunta di reagenti (ad esempio $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,3$ M, $[\text{HI}] = 1,588$ M)

$Q = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]) = 1,588 / (0,3 \cdot 0,3) = 17,64 < K_{\text{eq}}$; quindi l'equilibrio si sposta a destra.

	H_2	I_2	HI
Concentrazioni iniziali:	0,3 M	0,3 M	1,588 M
Concentrazioni all'equilibrio:	$(0,3 - x)$ M	$(0,3 - x)$ M	$(1,588 + 2x)$ M

$$K_{\text{eq}} = (1,58 + 2x)^2 / (0,3 - x)^2 = (2,50 + 6,32x + 4x^2) / (0,09 - 0,60x + x^2) \quad \dots \text{ riordinando } \dots$$

$$50,7x^2 - 26,5x + 2,42 = 0$$

$x_1 = 0,404$; $x_2 = 0,118$. Poiché x non può essere maggiore di 0,3 (la concentrazione iniziale di H_2 e I_2) allora $x = 0,118$.

Quindi: $[\text{HI}]_{\text{eq}} = 1,588 + 2x = 1,824$ M
 $[\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{I}_2]_{\text{eq}} = 0,3 - x = 0,182$ M

Moli totali in un litro di miscela di reazione = $1,824 + 0,182 + 0,182 = 2,188$ mol

Poiché il volume complessivo è proporzionale al numero di moli complessive, a pressione e temperatura costanti ($PV = nRT$), allora aggiungendo reagenti il volume all'equilibrio aumenta. In particolare un aumento della concentrazione dei reagenti del 45% ($0,300 / 0,206 \cdot 100 = 145\%$) ha comportato un aumento del volume del 9% ($2,188 / 2,000 \cdot 100 = 109\%$).

- Effetto dell'aggiunta di prodotti (ad esempio $[H_2] = [I_2] = 0,206 \text{ M}$, $[HI] = 2,00 \text{ M}$)

$Q = [HI]^2 / ([H_2] \cdot [I_2]) = 2,00 / (0,206 \cdot 0,206) = 94,02 > K_{eq}$; quindi l'equilibrio si sposta a sinistra.

	H_2	I_2	HI
Concentrazioni iniziali:	0,206 M	0,206 M	2,00 M
Concentrazioni all'equilibrio:	$(0,206 + x)$	$(0,206 + x)$	$(2,00 - 2x)$

$$K_{eq} = (2,00 - 2x)^2 / (0,206 + x)^2 = (4,00 - 8,00x + 4x^2) / (0,042 + 0,412x + x^2) \quad \dots \text{ riordinando } \dots$$

$$50,7x^2 + 14,54x - 1,68 = 0$$

$x_1 = 0,088$; $x_2 = -0,375$. Poiché x non può essere negativo (rappresenta una concentrazione) allora $x_1 = 0,088$.

Quindi:

$$[HI]_{eq} = 2,00 - 2x = 1,824 \text{ M}$$

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = 0,206 + x = 0,294 \text{ M}$$

Moli totali in un litro di miscela di reazione = $1,824 + 0,294 + 0,294 = 2,412 \text{ mol}$

Poiché il volume complessivo è proporzionale al numero di moli complessive, a pressione e temperatura costanti ($PV = nRT$), allora aggiungendo prodotti il volume all'equilibrio aumenta. In particolare un aumento della concentrazione dei prodotti di circa il 25% ($2,000 / 1,588 \cdot 100 = 126\%$) ha comportato un aumento del volume del 21% ($2,412 / 2,000 \cdot 100 = 121\%$).

In conclusione, l'aggiunta di prodotti al sistema all'equilibrio ha un effetto sul volume maggiore rispetto all'aggiunta di reagenti.