



UNIVERSITÀ  
degli STUDI  
di CATANIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

Corso di laurea in Chimica

Anno accademico 2019/2020 - 2° anno

---

# CHIMICA FISICA I A - L

CHIM/02 - 8 CFU - 1° semestre

**Docente titolare dell'insegnamento**

**ORAZIO GAETANO PUGLISI**

**Email:** opuglisi@unict.it

**Edificio / Indirizzo:** Edificio 1 NCU

**Telefono:** 095 738 5074

**Orario ricevimento:** Tutti i giorni previo appuntamento via email.

---

## OBIETTIVI FORMATIVI

La Termodinamica chimica e l'equilibrio chimico: le capacità predittive-

## PREREQUISITI RICHIESTI

Superamento degli esami di Matematica e di Fisica del 1° anno.

---

## FREQUENZA LEZIONI

Fortemente suggerita.

---

## CONTENUTI DEL CORSO

**CHIMICA FISICA 1**

**8 CFU**

Percorso didattico ed ore previste ( /ore previste/ ), incluse le esercitazioni.

### Stati di aggregazione della Materia. /2/

Mondo macroscopico, mondo microscopico e correlazioni proprietà - struttura. Stato solido, liquido, gassoso e plasma. Forze guida nell'assemblaggio delle fasi condensate. Curva di Morse, potenziali di interazione e problema di Madelung.

### **Proprietà dei gas./4/**

Equazione di stato dei gas perfetti; la massa molare; miscele di gas perfetti, deviazioni dalla idealità ed equazioni di stato per i gas reali. Il fattore di compressibilità; miscele di gas reali.

### **Primo principio della Termodinamica./3/**

Calore, lavoro e conservazione dell'energia. Lavoro di espansione e di compressione. Concetto di reversibilità e fenomeni spontanei. Funzioni di percorso. Funzioni di stato e differenziali.

### **Termologia./3/**

Capacità termica e calori specifici. Energia interna e temperatura; entalpia e temperatura: relazioni tra i calori specifici. Processi isotermitici e processi adiabatici - reversibili o irreversibili. La legge zero della Termodinamica.

### **Termochimica./4/**

Entalpia di reazione e legge di Hess; Entalpia standard, relazioni tra  $\Delta H$  e  $\Delta U$ ;  $\Delta H$  in funzione della temperatura. Entalpia degli ioni in soluzione. Ciclo di Born-Haber.

### **Il secondo principio./10/**

Il secondo principio. Efficienza delle macchine termiche e ciclo di Carnot. Il refrigerante di Carnot. Definizione dell'entropia. Entropia ed integrale ciclico. Prova generale per l'integrale ciclico dell'entropia. La disuguaglianza di Clausius. Proprietà dei differenziali esatti. Entropia in funzione di T,V e T,P. Variazioni di stato ed entropia.

### **La terza legge./3/**

Variazioni di entropia per il gas ideale. Lo stato standard per il gas ideale. La terza legge ed entropia standard. Variazioni di entropia per una reazione chimica e dipendenza dalla temperatura.

### **Entropia e probabilità./5/**

Entropia, probabilità dello stato e spontaneità. Probabilità, probabilità termodinamica ed entropia. Forma generale per la probabilità termodinamica. La distribuzione dell'energia. Terzo principio, entropia di mescolamento e di difetti di punto. Eccezioni apparenti - e non - alla terza legge.

## **Spontaneità ed equilibrio./7/**

Entropia del sistema, entropia dell'ambiente e condizioni di spontaneità ed equilibrio. La funzione di Helmholtz e la funzione di Gibbs. L'equazione fondamentale della termodinamica. Funzione di Gibbs e variazioni di T, P e composizione. Il potenziale chimico. Potenziale chimico in un gas ideale e nei gas reali. Il concetto di unicità formale e la fugacità.

## **I cambiamenti di stato./4/**

Potenziale chimico e principio della stabilità delle fasi. Transizioni di fase del primo ordine. Transizioni di fase del secondo ordine. Diagramma di stato dell'acqua. La superficie, la tensione superficiale e la capillarità.

## **Le miscele e l'attività./4/**

Volume molare nelle miscele. La legge di Gibbs-Duhem. Processi di mescolamento e spontaneità. Soluzioni di soluti non volatili; le proprietà colligative: ebullioscopia, crioscopia ed osmosi. Miscele di liquidi volatili: il concetto di attività. Le leggi limite di Raoult e di Henry. Le equazioni limite della Chimica.

## **L'equilibrio chimico./4/**

Il criterio di spontaneità e di equilibrio per una reazione chimica. Equilibrio, la costante di equilibrio e l'influenza di catalizzatori, sostanze inerti, temperatura e pressione.

## **Elettrochimica./8/**

Attività degli ioni in soluzione e legge di Debye-Huckel. Il concetto di forza ionica e l'influenza sulla solubilità. Forma delle leggi limite della chimica in soluzione diluita. Potenziale elettrochimico. Elettrodi e celle elettrochimiche più comuni. Potenziali elettrochimici standard e serie elettrochimica. L'equazione di Nernst.

## **Gli equilibri di fase./11/**

Energia libera di mescolamento e diagrammi di fase. Regola delle fasi, regola della leva e diagrammi di fase. Sistemi ad un componente. Sistemi a due componenti. Sistemi a due componenti con uno o più prodotti. Sistemi a tre componenti. Influenza della forza ionica.

---

## **TESTI DI RIFERIMENTO**

Testi consigliati:

- P. Atkins, J. De Paula : *Chimica Fisica* (Zanichelli).

- G.W. Castellan : *Physical Chemistry* (Addison-Wesley Pu. Co.).
- S. Capasso : *La Chimica Fisica attraverso esercizi* (Loghia)
- G.K. Vemulapalli : *Chimica Fisica* (EDISES).

**Lo studente è libero di scegliere qualunque libro di testo.**

## **ALTRO MATERIALE DIDATTICO**

***Raccolta degli esercizi proposti negli ultimi AA come esame scritto di Chimica Fisica 1 ( CdL in Chimica).***

1) L'acqua pura a 373,15 K e 101325 Pa richiede 2259,0 kJ/kg per passare dallo stato liquido a quello gassoso. Per questo cambio di stato calcolare il **DS dell'acqua** e quello **dell'universo** quando:

- a) Una mole d'acqua viene fatta evaporare molto lentamente in contatto con un corpo la cui temperatura è infinitesimamente superiore a 373,15 K;
- b) Una mole d'acqua viene fatta evaporare tumultuosamente in contatto con un corpo a temperatura pari a 400 K.

Assumere che in entrambi i casi il vapore formato abbia la temperatura di 373,15 K e la pressione di 101325 Pa e lo stesso valore per il calore latente di ebollizione.

2) In un chilogrammo di acqua pura a 298 K viene sciolta una quantità di HCl gassoso pari a  $10^{-3}$  moli.

- a) Calcolare il pH della soluzione in queste condizioni;
- b) Calcolare il pH della stessa soluzione quando viene aggiunto NaCl in quantità pari a 0,5 moli;
- c) Calcolare il pH quando al posto di NaCl viene aggiunto  $\text{CuSO}_4$  in quantità pari a 1,0 moli.

Per semplicità assumere per tutte le sostanze solubilità e dissociazione totale in acqua e densità dell'acqua e delle soluzioni sempre uguale a  $10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Perché è importante conoscere la temperatura?

3) Partendo dai gas puri si vuole "costruire" per mescolamento un kg di aria con composizione (frazioni molari) :  $\text{N}_2$  79.0 % ,  $\text{O}_2$  20.0 % e Ar 1.0%. Assumendo per i gas puri e l'aria la stessa temperatura e pressione calcolare il DS per il processo di mescolamento a:

- a) 300 K

b) 1000 K.

Spiegare le differenze tra a) e b).

4) La temperatura normale di ebollizione del n-propanolo è di 97,19 °C e la sua tensione di vapore a 40 °C è di 50,2 mm Hg. Calcolare la tensione di vapore a 70°C.

5) Calcolare l'entropia molare del vapor d'acqua a 110 °C e 720 mm Hg. Assumere comportamento ideale per il vapor d'acqua.

Sono noti:

$S^\circ (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq.}}$  a 25 °C ed 1 atm. = 16,72 cal/K. mole

$C_p (\text{H}_2\text{O})_{\text{liquida}} = 1 \text{ cal} / \text{K} \cdot \text{grammo}$

$C_p (\text{H}_2\text{O})_{\text{vapore}} = 7,256 + 2,298 \cdot 10^{-3} T \text{ ( cal/K.mole)}$

(dove  $C_p \equiv$  calore specifico alla pressione costante di una atmosfera)

Calore di evaporazione a 100 °C ed 1 atmosfera = 9717 cal /mole

6) Una massa di acciaio di 34 kg a 430 °C viene immersa in 134 kg di olio che si trova alla temperatura iniziale di 21 °C. Sono noti i due calori specifici alla pressione costante di una atmosfera:

$c_p (\text{olio}) = 0,6 \text{ cal/g. } ^\circ\text{C}$ ,  $c_p (\text{acciaio}) = 0,12 \text{ cal/g. } ^\circ\text{C}$

Calcolare la variazione di entropia per l'olio, l'acciaio e per l'universo, quando si raggiunge la temperatura finale di equilibrio termico supponendo che non ci sia scambio termico con l'ambiente. Esprimere i risultati nelle seguenti unità:

a. Joule/K, b) kcal/K.

Si possono esprimere i risultati in Joule/°C e kcal/°C ?

Commentare sia il caso affermativo che quello negativo.

7) 0,5 moli di azoto vengono fatte espandere, alla temperatura costante di 1000 K, dal volume iniziale di 1.981,89 cm<sup>3</sup> sino al volume finale di 10,00 L.

Assumendo comportamento ideale per il gas calcolare:

a) il lavoro fatto sul sistema, il calore scambiato con l'ambiente e la variazione di energia interna nel caso di una espansione reversibile;

b) il lavoro fatto sul sistema, il calore scambiato con l'ambiente e la variazione di energia interna nel caso di una espansione irreversibile contro una pressione esterna pari alla pressione che il gas esercita alla fine della espansione.

Commentare le eventuali differenze tra i risultati del punto a) e del punto b).

8) Una mole di gas ideale a 25 °C e una atmosfera viene sottoposta al seguente semplice ciclo che comporta gli step a) e b):

a) Espansione isoterma, contro una pressione esterna pari a **zero**, sino a raddoppiare il volume;

b) Compressione isoterma e reversibile che la riporta allo stato iniziale.

Calcolare:

I. il valore dell'integrale ciclico ;

II. il DS del ciclo, DS per lo step a) e per lo step b);

III. perché per lo step a) DS **non è uguale** a Q/T ?

*Suggerimenti: In caso di difficoltà utilizzare il primo principio ( quanto vale il lavoro per l'espansione contro una pressione nulla? ) È importante capire se il processo relativo a questo step è reversibile o irreversibile ?*

9) Per l'equilibrio:



si sa che il

$$D_r G^\circ \text{ (cal/gmole)} = 10100 - 0,541T - 1,81T \ln T + 4,4510^{-3}T^2 - 6,810^{-7}T^3 .$$

Calcolare la composizione molare all'equilibrio, alla temperatura di 986 °C ed alla pressione di una atmosfera, di una miscela al 10,1 % in volume di CO<sub>2</sub> e 89,9 % in volume di H<sub>2</sub>. Assumere comportamento ideale dei gas.

10) La temperatura di ebollizione dell'ossigeno liquido dipende dalla pressione P ( mm Hg) secondo la legge:

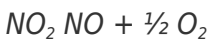
$$T(^{\circ}C) = -183,0 + 0,0126(P-760) - 7,0 \cdot 10^{-6} (P-760)^2$$

Calcolare il calore molare latente di evaporazione ad 1 atmosfera.

11) A 1000 K ed 1 atm. il grado di dissociazione dell'acqua gassosa,  $\alpha$ , è di  $3,00 \cdot 10^{-7}$ .

Calcolare il  $D_r G^\circ$  della reazione di decomposizione di una mole d'acqua a questa temperatura.

12) Una mole di biossido di azoto viene fatta dissociare in ossido di azoto ed ossigeno secondo lo schema :



A 494 °C e 742,5 mmHg l'  $NO_2$  si dissocia al 56,5 %.

Calcolare:

- Kp
- La pressione (mmHg) alla quale il biossido si dissocia all'80%.

Kp dipende dalla pressione? E dipende dal numero di moli iniziali di biossido?

13) L'acqua evapora a 100 °C ed 1 atm. con un DH pari a 539,4 cal/g.

Calcolare il DH molare di evaporazione a 20 °C ed 1 atm. sapendo che il  $c_p$  medio dell'acqua liquida tra 20 °C e 100 °C è pari a 1,003 cal/g.°C ed assumere per il  $c_p$  molare dell'acqua gas il valore di 7,86 cal/mole.K

(dove  $C_p \equiv$  calore specifico alla pressione costante di una atmosfera)

14) Un recipiente del volume di 1.0 L contiene 131 g di Xe alla temperatura di 25°C.

Calcolare la pressione del gas nell'ipotesi che si comporti

(a) come un gas perfetto

(b) come un gas di van der Waals. Si assuma per lo xenon:  $a = 4.194 \text{ dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$  e  $b = 5.105 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

15) A 330 K ed alla pressione di 150 Torr la densità di un composto gassoso con comportamento di gas ideale risulta pari a  $1.23 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Quale è la massa molare di tale composto?

16) Un litro di  $\text{N}_2(\text{g})$  a 2.1 bar e due litri di  $\text{Ar}(\text{g})$  a 3.4 bar vengono mescolati in una beuta di 4.0 L per formare una miscela di gas ideali.

(a) Calcolare il valore della pressione finale della miscela se le temperature iniziali e finali dei gas sono uguali. (b) Ripetere questo calcolo se le temperature iniziali di  $\text{N}_2(\text{g})$  e di  $\text{Ar}(\text{g})$  sono rispettivamente 304 K e 402 K, e la temperatura finale della miscela è 377 K. (Si assuma un comportamento di gas ideale).

17) Una sostanza organica viene sintetizzata e purificata per la prima volta in letteratura.

Da misure sperimentali si è trovato che il peso molecolare è pari a 100 Da.

Si trova che essa fonde a  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  e bolle a  $+90 \text{ }^\circ\text{C}$  alla pressione di 101325 Pa. Per una mole di sostanza pura viene misurato il calore scambiato alla pressione costante di 101325 Pa che risulta pari a  $+ 4.13 \text{ kJ/mole}$  per passare dallo stato solido a quello liquido a  $+ 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $+ 28.00 \text{ kJ/mole}$  per passare dallo stato liquido a quello gassoso alla temperatura di  $+ 90,00^\circ\text{C}$ . Per una mole di sostanza pura calcolare:

a) DU, DH, DS, DG e w (lavoro fatto sul sistema) per il processo

Solido Liquido a 1 atm. e a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

b) DU, DH, DS, DG e w (lavoro fatto sul sistema) per il processo

Liquido Gas a 1 atm. e a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sono disponibili i seguenti dati a 1 atm.:  $r_{\text{solido}}(5 \text{ }^\circ\text{C})=0.940 \text{ g/cc}$ ;

$r_{\text{liquido}}(5^\circ\text{C})=0.899 \text{ g/cc}$  e  $r_{\text{liquido}}(90 \text{ }^\circ\text{C})=0.868 \text{ g/cc}$ .

Motivare eventuali approssimazioni ed eventuali coincidenze nei valori trovati per le grandezze di cui si richiede il valore.

(Suggerimento: ma perché ci aiuta moltissimo conoscere il lavoro fatto sul sistema?)

18) Per la stessa sostanza dell'esercizio precedente, assumendo che il DH di ebollizione non cambi con la temperatura e la pressione, e che il vapore della sostanza abbia comportamento ideale, calcolare la temperatura di ebollizione a 15 Torr .



19) Un gas ideale con un volume pari a 557 ml e 300 K di temperatura esercita una pressione di 3.0 bar. Durante una trasformazione lo stato termodinamico del gas cambia e nello stato finale la pressione è uguale a 3.5 bar ed il volume diventa 732 ml. Per la trasformazione indicata dire quanto vale DS e DU sapendo che il calore specifico molare a volume costante vale  $5/2 R$ .

20) Quanti grammi di vapore acqueo surriscaldato a 125 °C occorre produrre per sollevare di 5,0 m un peso di 100 Kg? Indicare e sostanziare eventuali assunzioni e/o approssimazioni.

21) Per la sintesi dell'etanolo da etilene ed acqua alla temperatura di 250 °C :



il  $D_r G^\circ$  è pari a + 5360 cal.

- Calcolare, nelle condizioni indicate, la percentuale di conversione di etilene in etanolo per una miscela iniziale contenente 11 moli totali di reagenti con il rapporto molare  $H_2O / C_2H_4$  di 10:1, alla pressione di 34 atmosfere. Assumere comportamento ideale dei gas.
- A quale pressione la percentuale di conversione di etilene in etanolo, per la miscela descritta sopra e nelle stesse condizioni di temperatura, è pari al 30%? Assumere comportamento ideale dei gas.

22) Calcolare il pH di una soluzione acquosa contenente  $H_2SO_4$  (0,01 moli/Kg di acqua) ed HCl (0,010 moli/Kg di acqua):

- utilizzando la formula limite  $pH = -\lg_{10}[H^+]$  ;
- utilizzando l'  $a_{H^+}$  al posto di  $[H^+]$  e la legge limite di Debye-Hückel per i coefficienti di attività;
- ricalcolare il pH quando alla soluzione precedente viene aggiunto solfato ferrico  $Fe_2(SO_4)_3$  (0,1 moli/Kg di acqua). Assumere ancora la validità della legge limite di Debye-Hückel, completamente disciolti e dissociati tutti i soluti, la stessa densità per tutte le soluzioni pari a  $10^3 \text{ kg/m}^3$  e la temperatura di 25 °C (perché è importante conoscere la temperatura?).

*Suggerimenti:*

- Avendo due acidi, le sorgenti di  $H^+$  sono due e quindi all'attività totale  $(a_{H^+})_{totale}$  contribuiscono sia  $(a_{H^+})_{HCl}$  che  $(a_{H^+})_{H_2SO_4}$  ;

- Sia l'  $H^+$  proveniente da  $H_2SO_4$  che l'  $H^+$  proveniente da  $HCl$  saranno immersi, ovviamente, nella stessa forza ionica. Ma  $|z^+z^-|$  dell' $H^+$  dei due acidi è lo stesso? Sì o no? E perché?

- Per il calcolo della forza ionica è caldamente raccomandato l'uso di apposite tabelline.

23) Sono necessari 0.72500 g di azoto ( Peso Atomico = 14,01) per riempire un contenitore di quarzo alla temperatura T di 600.0 K e alla pressione P di 0.010 bar.

Sono necessari 0.82814 g di un gas contenente un solo componente biatomico omonucleare sconosciuto per riempire lo stesso contenitore nelle stesse condizioni di T e P.

- Possiamo considerare ideale il comportamento dei due gas?
- Cosa è il gas sconosciuto?
- Dimostrare che per rispondere al punto b), **se i gas hanno comportamento ideale, non serve conoscere i valori di P e T.**
- Il problema ammette soluzioni se i due gas NON hanno comportamento ideale?

Rispondere a tutti i quesiti.

24) L'equilibrio di transizione da zolfo a a zolfo b :

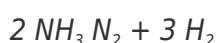
$S_a S_b$

ha luogo a 96,00 °C ed 1,00 atm., mentre il calore di transizione è pari a +77,00 cal/g atomo. Le densità sono rispettivamente di 2,03 g/cc e 1,98 g/cc.

Calcolare la temperatura di transizione a 100,00 atm. sapendo che, in queste condizioni, il calore di transizione è indipendente dalla temperatura.

*Fare attenzione alle unità di misura.*

25) Per la reazione:



con tutte le sostanze in fase gassosa, si ha (T in Kelvin e base 10 per i lg)

$$\lg_{10} K_p = -4111/T + 5,93 \cdot \lg_{10} T - 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,7 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 6,7$$

Calcolare la pressione parziale all'equilibrio di  $\text{NH}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  e  $200\text{ atm}$  se, sempre all'equilibrio, il rapporto  $\text{N}_2 / \text{H}_2$  è pari a  $10 / 1$ .

Ammettere comportamento ideale dei gas.

- *Suggerimento: Se si pervenisse ad una equazione di quarto grado (o quartica) si tenti di ridurla ad una di secondo grado ricordando che la  $K_p$ , ovviamente, non può assumere valori negativi.*
- *il rapporto  $\text{N}_2 / \text{H}_2$  è pari a  $10 / 1$  **all'equilibrio** ...*

26) Per una generica reazione:

*Isomero A Isomero B*

si è misurato il valore della  $K_p$  su un grande intervallo di temperature trovando che :

- Calcolare  $\Delta D_r G^\circ$ ,  $D_r S^\circ$  e  $D_r H^\circ$  per la reazione a  $1000\text{ K}$  e  $500\text{ K}$ .
- Commentare eventuali assunzioni.

*Suggerimento: Conosciamo una legge che predice l'andamento della Costante di reazione in funzione della Temperatura?*

27) Immagina di avere sintetizzato una nuova sostanza organica, mai descritta in letteratura, utilizzando una reazione non selettiva che dà luogo anche alla formazione di altri prodotti collaterali. Hai ottenuto  $4,0\text{ g}$  di una miscela liquida contenente in parte il tuo prodotto ed in parte impurezze. Da misure effettuate su  $3,0\text{ g}$  di miscela trovi che il PM vale  $200,00\text{ Da}$ , che la temperatura di ebollizione a  $0,5\text{ atmosfere}$  è di  $120^\circ\text{C}$  e che un grammo di prodotto liquido richiede  $100,00\text{ J}$  per passare allo stato gassoso. Per purificare il prodotto decidi di distillare i rimanenti  $1,0\text{ g}$  di miscela di reazione ma, temendo che durante la distillazione si abbia decomposizione, decidi di ricorrere alla distillazione sottovuoto per potere lavorare ad una temperatura più bassa.

A quale pressione dovrai lavorare per distillare i rimanenti  $1,0\text{ g}$  di miscela a  $40^\circ\text{C}$  ? (Assumere che il DH

di ebollizione non cambi con la temperatura e che il vapore della sostanza abbia comportamento ideale).

*Suggerimento: La Temperatura e la Pressione sono grandezze intensive oppure estensive? Ed il  $\Delta H$  ?*

28) Per la reazione:

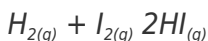


alla temperatura di 1000 K, alla pressione di 101325 Pa e con tutte le sostanze in fase gassosa, non si conosce il  $\Delta_r G^\circ$  di reazione. Tuttavia sono noti il  $\Delta_f G^\circ$  di formazione del tetrafluorometano (- 879,000 kJ.mol<sup>-1</sup>), il  $\Delta_f G^\circ$  di formazione del biossido di carbonio (- 394,359 kJ.mol<sup>-1</sup>) ed il  $\Delta_f G^\circ$  di formazione del fluorofosgene (- 619,200 kJ.mol<sup>-1</sup>). Tutti i  $\Delta_f G^\circ$  di formazione sopra elencati sono validi anche alla temperatura di 1000 K.

Trovare il valore della **Kp della reazione** nelle condizioni indicate.

29) In un recipiente posto a 1000 K e 506625 Pa di pressione, vengono immesse 1,0 moli di COF<sub>2</sub>, 1,0 moli di CO<sub>2</sub> ed 1,0 moli di CF<sub>4</sub>, per un totale di tre moli. Calcolare la composizione all'equilibrio del sistema utilizzando la Kp ricavata nell'esercizio precedente.

30) La reazione in fase gassosa:



viene sfruttata per produrre ioduro di idrogeno purissimo ed ha bisogno di un catalizzatore (di norma Pt spugnoso) affinché l'equilibrio si stabilisca in tempi brevi.

Alla temperatura di 357 °C , si introducono nel reattore 2,94 moli di I<sub>2</sub> ed 8,1 moli di H<sub>2</sub> e si ritrovano all'equilibrio 5,64 moli di HI ( più quantità residue di I<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub> non reagite ).

Alla temperatura di 444 °C , si introducono nel reattore 5,71 moli di I<sub>2</sub> e 7,94 moli di H<sub>2</sub> e si ritrovano all'equilibrio 9,55 moli di HI ( più quantità residue di I<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub> non reagite ).

- a. Calcolare il  $\Delta_r H^\circ$  per il sistema sopra descritto come valore medio tra le due temperature esaminate.
- b. Calcolare la composizione all'equilibrio a 400 °C se vengono introdotte nel reattore 4,0 moli di  $I_2$  e 4,0 moli di  $H_2$ .

*Suggerimento: non vengono fornite informazioni sul valore della pressione nei tre casi considerati: perché questi dati non ci servono?*

31) Una quantità sconosciuta di lattosio (zucchero non volatile) viene sciolta in acqua a 30,0 °C e la tensione di vapore è pari a 31.207 Torr, mentre l'acqua pura a 30,0 °C ha una tensione di vapore di 31.824 Torr.

Calcolare la pressione osmotica della soluzione esprimendo il valore in bar.

32) 10,0 g di un composto sconosciuto, non volatile, vengono aggiunti a 90,0 g di etere etilico (PM = 74.0 gr/mole). In queste condizioni la pressione di vapore è di 426 mmHg a 20 °C, mentre quella dell'etere puro, a 20 °C, era di 442 mmHg. Calcolare il peso molecolare del soluto. Sostanziare eventuali assunzioni.

33) Una pentola a pressione di volume sconosciuto, ma costante, contiene 5,4 grammi di vapore acqueo in equilibrio, a 100,0 °C, con 90,0 grammi di acqua liquida (densità dell'acqua liquida costante e pari a 1,0 g/cm<sup>3</sup> ed entalpia di vaporizzazione di 40.7 kJ/mole). La valvola di sfiato è aperta e permette l'equilibrio pressorio con l'esterno. La pentola continua ad essere scaldata dal fuoco del fornello ma con la valvola di sfiato aperta la temperatura dell'acqua e la pressione non aumentano in quanto l'ebollizione dell'acqua è una transizione di fase del primo ordine. Quando la valvola viene chiusa all'interno la temperatura e la pressione aumentano in quanto una parte del liquido si trasforma in vapore, aumentando pressione e temperatura. Quando la valvola raggiunge il suo valore limite comincia a sfiatare (fischia) ed a quel punto pressione e temperatura interne non aumentano più.

Quanto valgono, all'equilibrio, la pressione interna della pentola ed il numero residuo di moli di liquido se la temperatura viene portata a 105,0 °C? Trascurare le perdite di vapor acqueo attraverso lo sfiato della pentola.

34) La seguente semplice equazione fornisce la dipendenza dalla temperatura (espressa in K) della entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua liquida pura in condizioni di equilibrio:

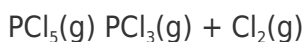
a)  $\Delta H(\text{kJ/mole}) = 57,433 - 0,045T$

Calcolare la tensione di vapore dell'acqua liquida pura a 0 °C, ricordando che 100 °C è la sua temperatura di ebollizione ad 1 atm.

*Suggerimenti:*

- il **DH**, ( attenzione: è espresso in *kJ/mole* ), non è costante ma dipende da T.
- visto che non possiamo assumere che il **DH** sia costante, bisogna riscrivere la legge che fornisce la dipendenza della tensione di vapore dalla T (qual è questa legge molto nota?) usando **DH(T)**, vedi equazione a), invece di **DH** costante; abbiamo difficoltà a farlo?

35) Un reattore di volume sconosciuto contiene 9 moli di una miscela gassosa costituita da quantità equimolecolari di  $\text{PCl}_5(\text{g})$ ,  $\text{PCl}_3(\text{g})$  e  $\text{Cl}_2(\text{g})$  in equilibrio tra di loro secondo lo schema:



Per quali valori della pressione il sistema è all'equilibrio a 25 °C?

Sono note le energie libere standard di formazione (a 25 °C ed un bar) per  $\text{PCl}_5(\text{g})$   $D_f G^\circ = - 305.0$  kJ/mole e  $D_f G^\circ = - 272.3$  kJ/mole per  $\text{PCl}_3(\text{g})$ .

Assumere comportamento ideale per la miscela gassosa.

Esprimere il valore della pressione in mm di Hg.

Riusciamo a risalire al Volume del reattore? Esiste un metodo semplice per rispondere? Argomentare la risposta.

36) Quale ossido di ferro è stabile (dal punto di vista termodinamico) a contatto con l'aria a 25 °C:

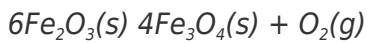
l'ematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  ( $D_f G^\circ = - 742.2$  kJ/mol) oppure

la magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  ( $D_f G^\circ = - 1015.4$  kJ/mol)?

Si giustifichi la risposta. Assumere  $p_{\text{O}_2} = 0.2$  bar e comportamento ideale dell'ossigeno in fase gas.

*Suggerimento: Il problema della stabilità relativa dei due ossidi può essere tradotto nello stabilire in*

quale verso procede la seguente reazione di interconversione tra di essi, in un'atmosfera con  $p_{O_2} = 0.2$  bar:



Ricordiamoci che una reazione è spontanea se il  $D_r G$  ( $D_r G$  sta per Delta G di reazione) è negativo, altrimenti è spontanea la reazione contraria. Considerare il fatto che i due ossidi sono presenti allo stato solido in forma pura e assumere comportamento ideale dell'ossigeno in fase gas.

37) Per l'equilibrio di fase:



sono noti il  $D_f H$  (calore di fusione ad una atm.) = 14,05 cal/g (si ritenga costante tale valore) e la densità del liquido ad una atm.

$$r_{\text{liquido}} = 6.988 \text{ g/cc.}$$

Si sa inoltre che la temperatura di fusione in funzione della pressione è data dalla seguente equazione:

$$t = 231,8 + 3,3 \cdot 10^{-3} (P-1) \text{ (Eq. 1)}$$

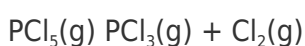
dove  $t$  è in °C e  $P$  in atm.. Si noti che la funzione è continua e derivabile in tutto il dominio di  $P$ .

- Si vuole sapere se, alla temperatura di fusione, lo Sn solido galleggia o affonda nel suo liquido, calcolando la densità del solido, visto che conosciamo già quella del liquido.

- Si potrebbe rispondere al quesito precedente senza conoscere le due densità (quella del solido e quella del liquido) ma soltanto osservando l'eq. 1?

*Suggerimento: Per rispondere ai due quesiti si osservi l'eq. 1 che fornisce la funzione  $t(P)$ . Possiamo usare questa funzione per ottenere un importante valore da inserire in un'altra famosa equazione che lega la temperatura di transizione di fase alla pressione? È utile riportare la seguente equivalenza che semplificherà i calcoli:  $1 \text{ cal} = 41,32 \text{ atm.cc}$ .*

38) 4,5 g di  $PCl_5$  sono portati a 250 °C e, quando si raggiunge l'equilibrio di decomposizione in cloro e tricloruro di fosforo, il sistema occupa il volume di 1,7 litri alla pressione di 1,00 atm..



- Calcolare il grado di dissociazione  $\alpha$  del penta cloruro di fosforo in Cloro e tricloruro di fosforo nelle

condizioni di temperatura e pressione sopra descritte.

- Calcolare il  $D_r G^\circ$  di reazione nelle condizioni di pressione standard di una atmosfera

< PA del P = 30,974; PA del Cl = 35,453 >

*Suggerimento: quanto vale il  $D_n \Delta$  per la reazione di decomposizione del penta cloruro?*

39) Un contenitore cubico del volume complessivo di  $1,0 \text{ m}^3$  è diviso in 27 comparti ( 3 per ogni lato del cubo ) di ugual volume, anch'essi cubici. Ogni comparto contiene lo stesso gas ideale alla temperatura di 500 K ed alla pressione di  $10^5 \text{ Pa}$ . Ad un certo momento si eliminano tutte le pareti interne del contenitore; calcolare:

a) **la variazione di entropia DS** del sistema a causa della rimozione delle pareti interne del contenitore (Il testo contiene alcuni dati superflui al fine di questo calcolo: Quali sono e perché sono superflui?);

b) **la variazione di energia interna DU** del sistema a causa della rimozione delle pareti interne del contenitore;

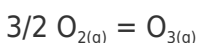
c) Cosa cambia, sempre a causa della rimozione delle pareti interne del contenitore, se il gas nei vari scomparti non è più lo stesso ma ogni scomparto contiene un gas **diverso** (e quindi 27 gas ideali diversi) ma ancora tutti alla stessa temperatura e pressione ?

**- Calcolare ancora DS e DU.**

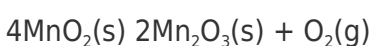
40) Miscele di  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( clorobenzene) e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  ( bromobenzene) hanno un comportamento sostanzialmente ideale. A  $136.7 \text{ }^\circ\text{C}$  la tensione di vapore

del  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  puro è di 1.137 bar, mentre quella del  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  puro ammonta a 0.604 bar. Determinare la composizione della miscela liquida la cui pressione di vapore **totale** è di 1 bar.

41) Quanto vale la concentrazione di ozono,  $\text{O}_3$ , nell'aria al livello del suolo, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ed in assenza di fonti inquinanti? Fare una valutazione sulla base dell'energia libera di formazione  $D_f G_{\text{O}_3(\text{g})}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 163.2 \text{ kJ/mole}$ . (La frazione molare dell'ossigeno nell'aria è pari a 0.2).



42) La pressione parziale dell'ossigeno nell'equilibrio di dissociazione del biossido di manganese





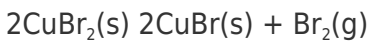
è di 0.259 bar a 791 K e di 0.729 bar a 836 K.

a) Perché siamo certi che sia una reazione endotermica?

b) Quant'è il calore assorbito per mole di biossido di manganese dissociato?

*Suggerimento: Negli equilibri con più di una fase quanto vale l'attività di una fase pura? Conosciamo una legge che predice il valore della K di equilibrio in funzione della Temperatura? Il  $D_r H^\circ$  è una funzione intensiva od estensiva?*

43) La decomposizione del bromuro rameico produce Bromo molecolare secondo la reazione:



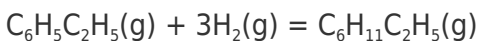
Per temperature nel campo 50 °C - 110 °C , la pressione del bromo gassoso all'equilibrio è descritta dalla semplice relazione:

$$\text{Eq. a) } \ln(p/p^\circ) = 21.03 - 11642/T$$

Estrapolare la costante di equilibrio,  $D_r G^\circ$ , il  $D_r S^\circ$  ed il  $D_r H^\circ$  per la reazione a 25 °C .

*Suggerimento: Abbiamo ancora un equilibrio con più di una fase e bisogna fare ancora riferimento alla legge che predice il valore della K di equilibrio in funzione della Temperatura e quindi  $p/p^\circ$  è uguale a .... Se derivo l'eq a) rispetto alla T cosa ottengo?*

44) L'energia libera standard di reazione,  $D_r G^\circ(T)$ , per la reazione di idrogenazione dell'etilbenzene a etilcicloesano



dipende dalla temperatura T secondo la relazione :  $D_r G^\circ(T) = -a + bT$

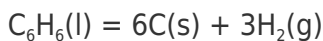
con  $a = 184$  kJ/mole e  $b = 0.345$  kJ/mole K.

In quale campo di temperatura si ha formazione di etilcicloesano, alla pressione di 1 bar, a partire da una miscela avente la seguente composizione (in moli): 10 % di etilbenzene, 50 % di idrogeno, 40 % di etilcicloesano?

*Suggerimenti: Ricordiamoci che, perché si formi il prodotto,  $DrG$  deve essere negativa. A questo punto basta ricordare la relazione tra  $DrG$  e  $DrG^\circ$ . Come spesso accade, conviene impostare formalmente la soluzione e solo dopo passare alla soluzione numerica.*

45) A 1 bar di pressione e 25 °C i calori di combustione di grafite, idrogeno e benzene liquido sono rispettivamente pari a 94.20, 68.31 e 783.4 kcal per mole. L'entropia molare a 1 bar e 25 °C è pari a 1.36 calK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> per la grafite, 31.23 calK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> per l'idrogeno, e 41.50 calK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> per il benzene liquido.

A quale fugacità dell'idrogeno sarebbero in equilibrio benzene liquido e grafite a 25 °C in presenza di un catalizzatore in grado di decomporre il benzene esclusivamente in grafite e idrogeno?



*Suggerimenti: Le entalpie molar di combustione e le entropie molar permettono di calcolare i valori di  $DrH^\circ$  e  $DrS^\circ$  della reazione e da questi otteniamo il  $DrG^\circ$ . La fugacità dell'idrogeno all'equilibrio si ottiene...*

46) L'ossido di argento ha una energia libera standard di formazione di -11.20 kJ/mole a 25 °C e può decomorsi secondo il seguente schema:



Un grammo di ossido di argento ( PM = 231.74 gr/mole ) viene posto in un contenitore chiuso, di volume ignoto, contenente anche una mole di azoto, il tutto mantenuto a pressione costante di 1 bar ed alla temperatura di 25 °C.

a) All'equilibrio quanti grammi di argento metallico (PA= 107.87 gr/mole) si formeranno in queste condizioni?

Considerare ideali ossigeno, azoto e la loro miscela.

*Suggerimento: Quanto vale l'attività dei solidi puri?*

b) La quantità di argento che si forma è limitata dall'ammontare iniziale dell'ossido.

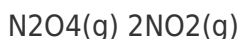
- È sufficiente un grammo di ossido di argento per raggiungere l'equilibrio?

- E se l'ossido presente fosse 1 mg, anziché 1 grammo?

Rispondere ad entrambe le domande.

47) Gli equilibri tra gli ossidi di azoto sono importanti ai fini della comprensione della Chimica ambientale. L'equilibrio tra il biossido e l'ossido di azoto è quello di più grande interesse.

In un reattore di volume sconosciuto viene fatto il vuoto per eliminare l'aria e poi introdotta 1 mole di  $N_2O_4$  gassoso, che si decompone secondo la reazione:



Così facendo nel reattore sono presenti solo il biossido e l'ossido gassosi della miscela di equilibrio. Quando viene raggiunto l'equilibrio, alla temperatura di 298.15 K ed alla pressione di 0.5 bar, sono presenti 0.525 moli di  $NO_2$ . Supponendo che il comportamento della miscela gassosa sia ideale, calcolarne la composizione percentuale in moli quando il sistema viene portato alla pressione di 1 bar sempre alla temperatura di 298.15 K.

*Suggerimenti: Quanto vale il  $\Delta n$  dell'equilibrio? La  $K_p$  dipende dalla pressione? In queste condizioni la Pressione gioca un ruolo nello stabilire l'equilibrio? Ed il numero di moli totali? Provare a scrivere la  $K_p$  in funzione della  $K_n$  e poi in funzione del grado di dissociazione del biossido di azoto. Per comodità scrivere tutti i passaggi riguardanti il numero di moli degli ossidi di azoto e totali, all'inizio ed all'equilibrio, anche per risalire ad  $a$  ed alla % di moli ad 1 bar.*

48) In un recipiente del volume di  $22.4 \text{ dm}^3$  vengono introdotte 2.0 moli di  $H_2$  e 1.0 moli di  $N_2$  a 273.15 K.

Nell'ipotesi che tutto l' $H_2$  reagisca con l' $N_2$  per dare ammoniaca, ammettendo comportamento ideale dei gas, calcolare le pressioni parziali e la pressione totale della miscela finale. *Motivare tutti i passaggi anche numericamente.*

49) Gli strumenti della Scienza delle Superfici fanno uso di camere ad ultra alto vuoto con pressioni sino a  $10^{-12}$  torr. La distanza percorsa da una molecola gassosa tra un urto ed il successivo, in queste condizioni, supera la lunghezza dell'apparato di misura per cui si possono approssimare le molecole come se fossero non interagenti l'una con l'altra. (Il comportamento di questi gas è ideale?)

- All'interno di tali apparati, quante molecole sono presenti in un volume di  $1.00 \text{ cm}^3$ , a 298 K e  $10^{-12}$  torr?

- Quale è il volume molare corrispondente a questa pressione e temperatura? *Motivare tutti i passaggi anche numericamente.*

50) Un recipiente contiene 1 mole di HI gassoso che viene fatta decomporre col tempo in idrogeno gassoso e iodio molecolare gassoso.

A 45 °C ed 1 bar il grado di dissociazione a vale 0.22.

- Quanto vale la  $K_p$  in queste condizioni (indicare le eventuali unità di misura della  $K_p$ )?

- Quanto vale  $\alpha$  se faccio espandere la miscela di equilibrio (a T costante) sino alla pressione di 0.1 atmosfere? Ammettere comportamento ideale dei gas. *Motivare tutti i passaggi anche numericamente.*

51) Immagina di avere sintetizzato una nuova sostanza, mai descritta in letteratura, sfruttando una reazione non selettiva che, come spesso accade, causa la formazione di molti altri prodotti collaterali. Devi pertanto purificare il prodotto presente nella miscela e decidi di estrarlo mediante sublimazione. Trovi che la temperatura di sublimazione ad 1 atmosfera è di 110°C e, da altre informazioni, scopri che il  $\Delta H$  di sublimazione vale 32,0 kJ/mole. Purtroppo ti accorgi che, a 110°C, gran parte della tua sostanza si decompone durante la sublimazione e sei costretto, pertanto, a lavorare ad una temperatura sensibilmente più bassa.

A quale pressione (*esprimerla in Torr*) dovrai lavorare per sublimare la tua sostanza a 70 °C ?

Assumere che il  $\Delta H$  di sublimazione non cambi con la temperatura e che il vapore della sostanza abbia comportamento ideale. *Sostanziare tutti i passaggi.*

52) A seguito di una espansione isoterma, alla temperatura costante di 300 K, 0,300 moli di  $H_2$  passano dal volume iniziale di 1.500,0 cm<sup>3</sup> sino al volume finale di 9,000 L.

Assumendo comportamento ideale per il gas calcolare:

a) il lavoro fatto sul sistema, il calore scambiato con l'ambiente e la variazione di energia interna nel caso di una espansione reversibile;

b) il lavoro fatto sul sistema, il calore scambiato con l'ambiente e la variazione di energia interna nel caso di una espansione spontanea contro una pressione esterna pari alla pressione che il gas esercita alla fine della espansione isoterma.

c) Spiegare le eventuali differenze tra i risultati del punto a) e del punto b).

53) Per il sistema descritto nell'esercizio n° 52 e per lo stesso processo di espansione isoterma, assumendo comportamento ideale per il gas calcolare:

a) la variazione di energia libera di Gibbs per l'espansione isoterma reversibile;

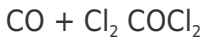
b) la variazione di energia libera di Gibbs per l'espansione isoterma spontanea.

c) Commentare e chiarire l'eventuale differenza tra il risultato trovato per la trasformazione reversibile a)

e quella spontanea b).

54) *Fumare nuoce gravemente alla salute ... soprattutto ai bordi della piscina!*

La sintesi del fosgene avviene attraverso il seguente equilibrio:



Il cloruro di carbonile,  $\text{COCl}_2$  (o fosgene), è un gas incolore, estremamente tossico ed aggressivo che, durante la prima guerra mondiale, è stato impiegato come arma chimica. Il fosgene, se inspirato anche in piccolissime tracce, si combina con l'acqua contenuta nei tessuti del tratto respiratorio e forma anidride carbonica ed acido cloridrico; quest'ultimo dissolve le membrane delle cellule dei bronchioli.



La morte sopraggiunge dopo penose sofferenze, per combinazione di violente emorragie interne, shock e insufficienza respiratoria grave.

Chi fuma al bordo di una piscina inala sia ossido di carbonio, presente nel fumo della sigaretta, che cloro, proveniente dalla clorazione dell'acqua della piscina. Le pressioni parziali tipiche di questi due gas nella condizioni sopra esposte sono  $p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 10^{-5}$  bar, alla temperatura di 25 °C. Le energie libere di formazione in **kJ/mole** e **ad un bar** valgono -164.1 per l'ossido di carbonio e -288.7 per il fosgene.

a) Sulla base di questi soli dati, siamo in grado di predire la formazione di fosgene nei polmoni del nostro fumatore? Si forma o non si forma? E perché?

b) Se la formazione di fosgene è possibile, che valore di pressione parziale di fosgene (esprimere in bar) si raggiunge nei bronchi del nostro, temerario ed aspirante suicida, fumatore?

*Suggerimenti: Se una reazione ha una K enorme è spostata a destra o a sinistra? All'equilibrio restano quantità apprezzabili dei reagenti? Visto che viene richiesta la p parziale non serve conoscere il volume dei polmoni. Come mai?*

55) In un chilogrammo di acqua pura a 298 K viene sciolta una quantità di HCl gassoso pari a  $5 \times 10^{-2}$  moli.

a) Calcolare il pH della soluzione in queste condizioni mediante la formula limite  $\text{pH} = -\lg_{10} [\text{H}^+]$ ;

b) Calcolare il pH della soluzione in queste condizioni utilizzando la formula di Debye-Hückel per l'attività di  $\text{H}^+$ .

c) Calcolare il pH della stessa soluzione, sempre mediante la formula di Debye-Hückel, se viene aggiunto anche  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in quantità pari a 0,5 moli.

d) Spiegare perché è importante conoscere la temperatura con la Debye-Hückel mentre la temperatura non gioca alcun ruolo nella formula limite del punto a).

Per semplicità assumere per tutte le sostanze completa solubilità, dissociazione totale in acqua e densità dell'acqua e delle soluzioni sempre uguale a  $10^3 \text{ kg/m}^3$ .

56) L'acqua pura fonde a  $0^\circ\text{C}$  e bolle a  $+100^\circ\text{C}$  alla pressione di 101325 Pa. Per una mole di acqua pura il calore scambiato alla pressione costante di 101325 Pa è di + 6.03 kJ/mole per passare dallo stato solido a quello liquido a  $0^\circ\text{C}$  e di + 40.67 kJ/mole per passare dallo stato liquido a quello gassoso a  $+100^\circ\text{C}$ . Per una mole di acqua pura calcolare:

a) DH, DU, w (lavoro fatto sul sistema), DS e DG per il processo

Solido Liquido a 1 atm. e  $0^\circ\text{C}$ ;

b) DH, DU, w (lavoro fatto sul sistema), DS e DG per il processo

Liquido Gas a 1 atm. e  $100^\circ\text{C}$ .

Sono disponibili i seguenti dati a 1 atm.:  $r_{\text{solido}}(0^\circ\text{C}) = 0.9170 \text{ g/cc}$ ;

$r_{\text{liquido}}(0^\circ\text{C}) = 0.9999 \text{ g/cc}$  e  $r_{\text{liquido}}(100^\circ\text{C}) = 0.9583 \text{ g/cc}$ . Assumere comportamento ideale per il vapor d'acqua.

*Attenzione alle unità di misura!*

57) L'Argon ha un  $c_p$  pari a 0.52 kJ/Kkg ed un  $c_v$  pari a 0.312 kJ/Kkg. Per una mole di Argon (P.A. = 39.948 g/mole), assumendo comportamento ideale, calcolare:

a) Il calore scambiato, il lavoro fatto sul sistema, il DU e il DH quando l'Argon si espande reversibilmente e isotermicamente (Temperatura pari a 273.15 K) dal volume iniziale di 22.414 L a 44.828 L.

b) Il calore scambiato, il lavoro fatto sul sistema, il DU, il DH e il DT quando l'Argon si espande reversibilmente e adiabaticamente tra gli stessi volumi del caso a) partendo dalla temperatura di 273.15 K.

*Due espansioni reversibili di un gas ideale, una isoterma e l'altra adiabatica.*

*Riferirsi alle definizioni elementari dei processi reversibili, isotermi, adiabatici ed ai differenziali dU e dH per i suddetti processi.*

*Attenzione alle unità di misura!*

58) Un gas ideale si trova al seguente stato iniziale:

Pressione = 1,01325 bar,

Volume 164,115 litri

Temperatura = 1000 K.

Il gas viene sottoposto al seguente ciclo che comporta gli step a) e b):

a) Espansione isoterma contro una pressione esterna pari a **zero**, sino a raddoppiare il volume;

b) Compressione isoterma e reversibile che la riporta allo stato iniziale.

Calcolare:

I. il valore dell'integrale ciclico

I.  $\Delta S$  del ciclo,  $\Delta S$  per lo step a) e per lo step b); perché per lo step a)  $\Delta S$  **non è uguale** a  $Q/T$  ?  
<Rispondere alla domanda>

II.  $\Delta U$  del ciclo,  $\Delta U$  per lo step a) e  $\Delta U$  per lo step b)

III.  $\Delta G$  del ciclo,  $\Delta G$  per lo step a) e  $\Delta G$  per lo step b).

**Riportare tutti i valori in unità MKS.**

*Spunti: Quanto vale il lavoro fatto sul sistema per un'espansione contro una pressione nulla? Ed il calore scambiato con l'ambiente (primo principio)? Il processo relativo a questo step è reversibile o spontaneo?  $Q/T$ ,  $S$ ,  $U$  e  $G$  sono proprietà estensive o intensive?*

59) 2.0 moli di un gas ideale si espandono, alla temperatura costante di 500 K, dal volume iniziale di 8.2058 L sino al volume finale di 41.0290 L.

Per una espansione spontanea contro una pressione esterna pari alla pressione che il gas esercita alla fine della espansione, calcolare:

a) il lavoro fatto **sul** sistema,

b) il calore scambiato con l'ambiente,

c) il  $\Delta U$  (variazione di Energia Interna),

d) il  $\Delta G$  (variazione di energia libera di Gibbs) per l'espansione spontanea,

e) il  $\Delta G$  per una espansione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale.

Paragonare e **commentare** il risultato del punto d) e quello del punto e).

**Riportare tutti i valori in unità MKS.**

*Spunti di riflessione: Che relazione c'è tra  $G$  e  $P$ ?  $G$  dipende dalla pressione in che modo?  $G$  è estensiva o intensiva? **NON** usare  $DG = DH - TDS$  (!), in quanto **non conosciamo** il  $DH$  che è il calore scambiato a pressione costante, mentre nel processo la  $P$  cambia continuamente.*

60) Per la seguente reazione:

Isomero Cis Isomero Trans

il valore della costante di equilibrio  $K$  dipende dalla temperatura, nell'intervallo compreso tra 300 K e 1200 K, secondo l'Eq. 1).

$$\text{Eq. 1) : } \lg_{10} K = 1.99 - 787/T(K)$$

Calcolare  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  e  $\Delta_r H^\circ$  per la reazione a 600 K e 900 K.

**Riportare tutti i valori in unità MKS.**

*Spunti di riflessione: Cosa accade se trasformo l'Eq. 1 in logaritmo naturale e provo a derivarla rispetto alla Temperatura? Esiste un'altra Legge che correla la derivata del  $\ln(K)$  rispetto alla Temperatura? Paragonare le due equazioni ed estrarre l'informazione richiesta.*

61) Un Chimico sintetizza e purifica un composto organico per la prima volta in letteratura.

1) Per determinare la massa molare riempie un recipiente, di volume sconosciuto, con 0,70035 g di  $N_2$  a 300,00 K e misura la pressione che risulta essere pari a 0,615435 atm . Svuota il recipiente, lo riempie con 1,000 g della sostanza sotto studio (in fase gas) alla temperatura di 300,00 K e misura la pressione che risulta pari a 93,56 mmHg. Calcolare la massa molare e giustificare eventuali assunzioni.

2) Da misure calorimetriche trovate il composto organico fonde a +2 °C e bolle a +95 °C alla pressione



di 101325 Pa. Per un grammo di sostanza pura viene misurato il calore scambiato alla pressione costante di 101325 Pa che risulta pari a + 44,3 J/grammo per passare dallo stato solido a quello liquido a + 2,00 °C e + 320,00 J/grammo per passare dallo stato liquido a quello gassoso alla temperatura di + 95,00°C. Per una mole di sostanza pura calcolare:

2a) DU, DH, DS, DG e w (lavoro fatto sul sistema) per il processo

Solido Liquido a 1 atm e a 2 °C;

2b) DU, DH, DS, DG e w (lavoro fatto sul sistema) per il processo

Liquido Gas a 1 atm e a 95 °C.

Sono disponibili i seguenti dati a 1 atm :  $r_{\text{solido}} (2\text{ °C})=0.940\text{ g/cc}$ ;

$r_{\text{liquido}} (2\text{ °C})=0.899\text{ g/cc}$  e  $r_{\text{liquido}} (95\text{ °C})=0.868\text{ g/cc}$ .

Riportare i risultati in unità MKS.

Motivare eventuali approssimazioni.

*(Suggerimento: ci aiuta molto conoscere il lavoro fatto sul sistema)*

62) Due moli di un gas ideale, a 300 K e 0,25 bar, sono sottoposte ad un ciclo che comporta i seguenti due step:

a) Compressione isoterma e reversibile che ne riduce il volume di un fattore 4;

b) Espansione isoterma, contro una pressione esterna pari a zero, sino a quadruplicare il volume e ritornare allo stato iniziale.

Calcolare (**unità MKS**):

I. il valore dell'integrale ciclico ;

II. il DS del ciclo, DS per lo step a) e per lo step b);

*Suggerimenti: È indispensabile capire se il processo relativo allo step b) è reversibile o spontaneo. Ed il ciclo com'è? Reversibile o spontaneo? E perché mai per lo step b) DS **non è uguale** a Q/T ?*

63) Calcolare il pH di una soluzione acquosa contenente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,020 moli/Kg di acqua) ed NaCl (0,020

moli/Kg di acqua):

a) utilizzando la formula limite  $\text{pH} = -\lg_{10}[\text{H}^+]$  ;

b) utilizzando l'  $a_{\text{H}^+}$  al posto della  $[\text{H}^+]$  e la legge limite di Debye-Hückel per i coefficienti di attività;

c) ricalcolare il pH quando alla soluzione precedente viene aggiunto solfato ferrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in misura di 0,1 moli/Kg di acqua.

d) perché è importante conoscere la temperatura per i casi b) e c) e non per il caso a)?

Rispondere a tutte e quattro le domande.

*Note: Assumere completamente disciolti tutti i soluti, la stessa densità per tutte le soluzioni pari a  $10^3 \text{ kg/m}^3$  e la temperatura di  $25^\circ\text{C}$ . Per quanto attiene l'  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ricordare che si tratta di un acido diprotico con due costanti di dissociazione molto differenti. In particolare, per i casi a), b) e c) si assuma come totale la prima dissociazione. Per la seconda dissociazione si assuma il valore del 80% per i casi a) e b) e del 10% per il caso c), a causa dello ione  $(\text{SO}_4)^{2-}$  in comune con il solfato ferrico.*

*Suggerimenti: Per il calcolo della forza ionica è caldamente raccomandato l'uso di apposite tabelline.*

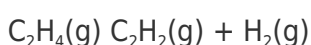
64) Per le energie di formazione di  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  (etilene) e di  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  (acetilene), alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ , si dispone dei seguenti dati:

Composto	$D_f G^\circ$ (kJ/mol)	$D_f H^\circ$ (kJ/mol)
----------	------------------------	------------------------

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ (etilene)	+68.1	+52.3
--	-------	-------

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ (acetilene)	+209.2	+226.7
--	--------	--------

a) Calcolare  $K_p$  a  $25^\circ\text{C}$  per la reazione:



b) Che valore assume la  $K_p$  se il 25 % del  $C_2H_4(g)$  è dissociato in  $C_2H_2(g)$  ed  $H_2(g)$  alla pressione totale di 1 bar ? Che unità di misura adotti per la  $K_p$  ?

c) A quale temperatura la  $K_p$  assumerà il valore determinato in b) ?

*Suggerimenti:*

*- Nel caso b) 1 bar è la pressione totale dei tre gas all'equilibrio. In che rapporto stanno, all'equilibrio, etilene, acetilene ed idrogeno se la resa di conversione è quella indicata?*

*- Lo svolgimento richiede l'uso di esponenziali e differenze di reciproci. In questi casi la propagazione dell'errore, originato dalle approssimazioni sui decimali, è pesante. Conviene usare quanti più decimali possibili per evitare di incorrere in grossi errori nei risultati finali. Per la costante R usare il valore:  $R = 8,31446 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .*

<http://www.dipchi.unict.it/cat/docenti/puglisi-orazio-2/>

---

## PROGRAMMAZIONE DEL CORSO

	<b>Argomenti</b>	<b>Riferimenti testi</b>
1	Vedi Programma	Vedi Programma

---

## VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

### MODALITÀ DI VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

Prova scritta e prova orale.

### ESEMPI DI DOMANDE E/O ESERCIZI FREQUENTI

Vedi <http://www.dipchi.unict.it/cat/docenti/puglisi-orazio-2/>

---