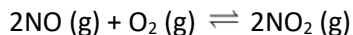


Esercitazione 12 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 04/12/2020

12.1 La seguente reazione a 25°C ha una $K_p = 117$. Determinare se la reazione è all'equilibrio quando le pressioni parziali dei gas sono pari a $p(\text{NO}) = 1.0 \text{ atm}$, $p(\text{O}_2) = 2.0 \text{ atm}$ e $p(\text{NO}_2) = 10 \text{ atm}$. Sennò, in che direzione si evolverà?



Per valutare se la reazione è all'equilibrio:

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

$Q = K \rightarrow \Delta G = 0 \rightarrow$ il sistema è all'equilibrio chimico

$Q < K \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ la reazione non è ancora finita, ma evolverà sulla parte dei prodotti

$Q > K \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ la reazione non è spontanea, ma la reazione inversa procede = evolverà sulla parte dei reagenti

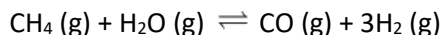
$Q = p(\text{NO}_2)^2 / [p(\text{NO})^2 \cdot p(\text{O}_2)] \rightarrow$ descrive la situazione attuale

Mentre $K = Q$ ma solo per lo stato **dell'equilibrio**

$$Q = 10^2 / [1^2 \cdot 2] = 50$$

$Q < K \rightarrow$ la reazione non è ancora finita, ma evolverà sulla parte dei prodotti (a destra)

12.2 Considerare la seguente reazione:



Sapendo che si tratta di un processo endotermico, valutare l'effetto delle seguenti azioni sull'equilibrio:

- a) aumento della pressione totale a temperatura costante**
- b) aumento della temperatura a pressione costante**
- c) aggiunta di $\text{H}_2 \text{ (g)}$**
- d) aumento del volume totale**

Sappiamo dal principio di Le Chatelier, che l'equilibrio si sposta sugli effetti esterni

a) la pressione si cambia \rightarrow effetto grave perché reazione tra i gas

tra i reagenti 2 moli di gas mentre 4 moli di gas tra i prodotti

in genere si sa che un aumento della pressione totale sposta del processo nella direzione in cui sono presenti i minori moli di gas \rightarrow in sulla parte sinistra (prodotti)

*possiamo capire in modo preciso:

$$Q = [p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)^3] / [p(\text{CH}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})] \quad p \dots \text{pressione parziale}$$

$$p = \chi \cdot P^{\text{tot}} \quad \chi \dots \text{Frazione molare, quindi } n(\text{molecola}) / n(\text{totale})$$

$$Q = [\chi(\text{CO}) \cdot P^{\text{tot}} \cdot \chi(\text{H}_2)^3 P^{\text{tot}^3}] / [\chi(\text{CH}_4) P^{\text{tot}} \cdot \chi(\text{H}_2\text{O}) P^{\text{tot}}] = [\chi(\text{CO}) \cdot \chi(\text{H}_2)^3] / [\chi(\text{CH}_4) \cdot \chi(\text{H}_2\text{O})] \cdot P^{\text{tot}^2}$$

quindi la pressione totale P^{tot} si aumenta, si aumenta Q

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

Q diventa più grande anche in relazione su K (costante), $\ln(Q/K)$ diventa più e positivo

E così si aumenta anche ΔG = più grande e positivi -> quindi evolverà sulla parte dei reagenti

b) in questo la informazione importante è che il processo è endotermico ($\Delta H > 0$)

in genere possiamo dire che una reazione che è endotermico (quindi ha bisogno di calore per procedere) si sposta sulla parte dei prodotti quando la temperatura si aumenta

* in modo preciso, si può capire con l'equazione di Van't Hoff:

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H^0/R * (1/T_2 - 1/T_1)$$

K_1 , K_2 costanti dell'equilibrio a temperatura T_1 e T_2

se $T_2 > T_1 \rightarrow (1/T_2 - 1/T_1) < 0 \rightarrow$ il termo " $-\Delta H^0/R * (1/T_2 - 1/T_1)$ " è positivo

$$K_2 > K_1$$

**in questo caso si cambia proprio la costante K

c) in genere si può dire che l'aggiunta di un prodotto (H_2) sposta il processo sulla parte dei reagenti (aggiunta di un reagente -> sulla parte dei prodotti; vice versa quando si toglie)

*preciso:

$$Q = [p(\text{CO}) * p(\text{H}_2)^3] / [p(\text{CH}_4) * p(\text{H}_2\text{O})]$$

Se aggiungiamo $H_2 \rightarrow Q$ si aumenta -> si evolverà sulla parte sinistra (come in caso a)

d) in genere l'aumento del volume totale porta una pressione totale più piccolo

-> caso opposto di b

*preciso come in b:

$$Q = [\chi(\text{CO}) * \chi(\text{H}_2)^3] / [\chi(\text{CH}_4) * \chi(\text{H}_2\text{O})] * P^{\text{tot}^2}$$

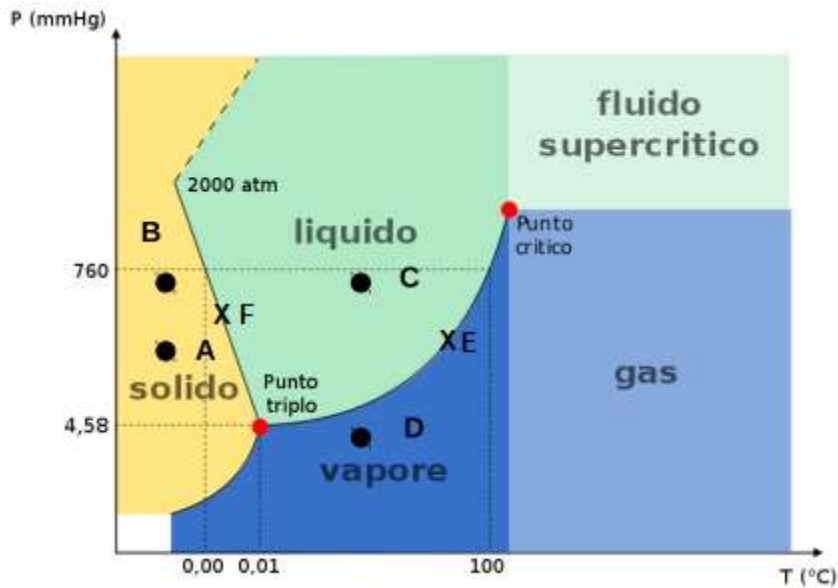
$$P^{\text{tot}} V = nRT$$

12.3 Utilizzando il seguente diagramma di stato

a) descrivere le curve e cosa rappresentano

b) spiegare che tipo di trasformazioni sono A-B, B-C e C-D

c) Usando la regola delle fasi, calcolare la varianza dei punti A-F/punti critico e triplo e valutare come difficile e tenere il numero delle fasi



a) le curve tra le aree rappresentano gli equilibri tra le fasi (quindi le regioni tra le curve sono gli stati di aggregazione) quindi la coesistenza tra due stati

è descritto dall'equazione di Clausius Clapeyron:

$$dP/dT = \Delta s(\text{trasformazione}) / \Delta T(\text{trasformazione}) = \Delta H(\text{trasformazione}) / T \Delta V(\text{trasformazione})$$

normalmente sempre positivo e così anche la quantità è positivo, le eccezioni sono composti con un'anormalità (come per esempio acqua)

b) A-B trasformazione con un'aumento di pressione, mentre la temperatura rimane la stessa = isoterma

B-C trasformazione con un'aumento di temperatura mentre la pressione rimane costante = isobara; H₂O passa dallo stato solido allo stato liquido

C-D trasformazione isoterma ma con diminuzione della pressione, H₂O passa dallo stato liquido allo stato vapore

c) la regola delle fasi:

$$V = C - f + 2$$

V...Varianza = il numero dei parametri che possiamo cambiare indipendentemente senza cambiare f

f...il numero delle fasi

C...il numero dei composti

In questo vediamo che C=1

*A-D anche se sono in regioni diverse f=1 -> V = 2 -> P,T

*E,F f=2 -> V = 1 -> possiamo solo cambiare un parametro P=f(T) oppure T=f(P)

*punto triplo/critico f=3 -> V=0 -> non possiamo cambiare niente, è un punto, c'è proprio solo una T e una P

Quindi molto difficile da tenere (punto triplo), mentre per E/F è più facile tenere, è molto facile A-D

12.4 Considerare una miscela di acqua e cloruro di sodio. Calcolare la varianza per

a) soluzione insaturata

b) soluzione sovrassaturata

c) miscela frigorifera (sale solido + ghiaccio che scioglie per raffreddamento)

$$V = C - f + 2$$

$$\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl} \rightarrow C = 2$$

a) soluzione insaturata = la solubilità non è superata \rightarrow non c'è sale solido, tutto sciolto

abbiamo soluzione e vapore $\rightarrow f = 2 \rightarrow V = 2 \rightarrow$ possiamo cambiare $P(\text{conc.})$, $T(\text{conc.})$ indipendentemente (funzione della concentrazione = (conc.))

b) soluzione sovrassaturata = la solubilità è superata \rightarrow c'è sale solido

$f = 3 \rightarrow V = 1 \rightarrow$ possiamo solo cambiare $P(\text{conc.}, T)$ oppure $T(\text{conc.}, P)$ oppure $\text{Conc.}(T, P)$

c) c'è soluzione (acqua+NaCl), ghiaccio, vapore, NaCl solido

$$f = 4 \rightarrow V = 0$$

12.5 Quanti grammi di BaSO_4 si sciolgono in 150mL acqua ($L = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$)?

$$L = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

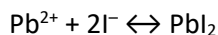
$$\text{Siccome è un sale che sciogliamo sappiamo che } c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{BaSO}_4) = \sqrt{L} = \sqrt{(1,5 \cdot 10^{-9}) \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}\right)}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = 3,873 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c = n/V = m/[M \cdot V]; M = 233,37 \text{ g/mol} = 137,2 + 32,07 + 4 \cdot 16$$

$$m = c \cdot [M \cdot V] = 3,873 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot [233,37 \text{ g/mol} \cdot 0,15 \text{ l}] = 1,356 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

12.6 Se 30mL di una soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($0,04 \text{ M} = \text{mol/l}$) e 70mL ($0,02 \text{ M}$) di KI vengono mescolati, si precipita PbI_2 ($L = 10^{-7,86} \text{ mol}^3/\text{l}^3$)?



$$c(\text{Pb}^{2+}) = V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)/V(\text{KI}) \cdot c^{\text{init}}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 30 \text{ mL}/70 \text{ mL} \cdot 0,04 \text{ mol/l} = 0,017 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{I}^-) = V(\text{KI})/V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot c^{\text{init}}(\text{KI}) = 70 \text{ mL}/30 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/l} = 0,047 \text{ mol/l}$$

$$L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{I}^-)^2$$

Sappiamo che quando (come per Q/K)

$L > c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{I}^-)^2$ è tutto sciolto (nessuna precipitazione)

$L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{I}^-)^2$ c'è l'equilibrio tra gli ioni in soluzione e il sale solido

$L < c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{I}^-)^2$ ci sono ioni eccessivi in soluzione che precipitano \rightarrow precipitazione

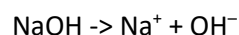
$$c(\text{Pb}^{2+}) * c(\text{I}^-)^2 = 0,017 \text{ mol/l} * (0,047 \text{ mol/l})^2 = 3,756 * 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{l}^3 < L = 10^{-7,86} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

non si precipita

12.7 Sono disciolti 200 mg di NaOH in 5,00 L di acqua. Calcolare il pH della soluzione.

$$C=n/v=m/[M*V] = 0,2\text{g}/[(23,00+1,01+16,00)\text{g/mol}*5\text{L}] = 0,001 \text{ mol/l}$$

Siccome è una base forte sappiamo che la dissociazione sarà totale:



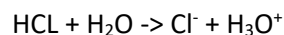
$$\text{Quindi } \text{pOH} = -\lg(c(\text{OH}^-)) = -\lg(c(\text{NaOH})) = 3$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\rightarrow \text{pH} = 11$$

12.8 Una soluzione di HCl concentrato (37% frazione massica, 100 mL, densità 1,19 g/ml) viene diluita con 300 mL di acqua (densità 1 g/ml). Calcolare il pH della soluzione.

Siccome è un acido forte sappiamo che la dissociazione sarà totale:



$$\text{pH} = -\lg(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\lg(c(\text{HCl}))$$

$$\text{la frazione massica } 0,37 = m(\text{HCl})/[m(\text{HCl})+m(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\text{la densità è } \rho=m/V \rightarrow m(\text{HCl})+m(\text{H}_2\text{O}) = \rho*V = 1,19\text{g/ml}*100\text{ml}=119\text{g}$$

$$0,37 = m(\text{HCl})/[m(\text{HCl})+m(\text{H}_2\text{O})] \rightarrow \underline{m(\text{HCl})} = 0,37*[m(\text{HCl})+m(\text{H}_2\text{O})] = 0,37*119\text{g}=44,03\text{g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O, nuovo}) = [m(\text{HCl})+m(\text{H}_2\text{O})] - m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O, aggiunta}) = 119-44,03\text{g} + 300\text{ml}*1\text{g/ml} = 374,97\text{g}$$

$$c=n/v=m(\text{HCl})/[M(\text{HCl})*V]=44,03\text{g}/[36,45\text{g/mol}*374,97\text{g}/1\text{g/ml}] = 0,00322 \text{ mol/l}$$

$$\underline{\text{pH} = -\lg(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\lg(c(\text{HCl})) = 2,49}$$