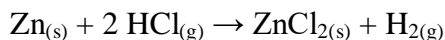


## Esercitazione 12 del 04/12/2020\_SQUADRA 2

1) Considerare il seguente processo all'equilibrio:



Sapendo che si tratta di un processo esotermico, stabilire qual è l'effetto delle seguenti perturbazioni:

- a) Aggiunta di 2 g di  $\text{ZnCl}_2$
- b) Diminuzione di temperatura;
- c) Aumento di pressione totale a temperatura costante;
- d) Diminuzione del volume totale a temperatura costante

R: a)  $\text{ZnCl}_{2(s)}$  è allo stato solido e, come già enunciato in precedenza, i solidi e liquidi puri non compaiono all'interno dell'espressione della  $K_p$  o  $K_c$  in quanto hanno attività unitaria. L'aggiunta di  $\text{ZnCl}_{2(s)}$ , quindi, non comporta variazioni.

b) Qualitativamente parlando, considerando la natura esotermica della reazione, possiamo considerare il calore come se fosse un prodotto della reazione. Diminuendo la temperatura sottraiamo calore e, di conseguenza, spingiamo la reazione verso i prodotti.

Questa spiegazione qualitativa è supportata dall'equazione di van't Hoff, che descrive la variazione della costante di equilibrio in funzione della variazione di temperatura

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

Dato che la reazione è esotermica  $\Delta H^\circ$  sarà  $<0$  e, considerando una diminuzione di temperatura, il termine  $(1/T_2 - 1/T_1)$  sarà sicuramente  $>0$ , quindi  $(-\Delta H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$  sarà, anch'esso, positivo. Ne consegue che  $\ln(K_2/K_1) > 0$  quando  $\ln K_2 - \ln K_1 > 0$  e quindi  $K_2 - K_1 > 0$ . Se  $K_2 > K_1$ , vuol dire che alla  $T_2$  avremo una maggior quantità di prodotti, quindi l'equilibrio è maggiormente spostato verso destra.

c) L'aumento di pressione gioca un ruolo sulle costanti di equilibrio relative a reazioni nelle quali compaiono specie allo stato gassoso. Nel nostro esempio, sia  $\text{HCl}$  che  $\text{H}_2$  si trovano allo stato gassoso. Dal punto di vista qualitativo, ad un aumento di pressione totale il sistema reagisce spostando l'equilibrio verso la parte in cui sono presenti meno molecole allo stato gassoso, nel nostro caso a dx. Anche questa descrizione qualitativa può, in maniera più rigorosa, essere spiegata

matematicamente. L'espressione della costante di equilibrio e quindi del quoziente di reazione per la reazione in oggetto è

$$K_p = Q = P(\text{H}_2)/P^2(\text{HCl})$$

che può essere riscritta considerando le pressioni parziali pari a

$$P_i = P_{\text{tot}} \times \chi_i$$

$$Q = P_{\text{tot}}/P_{\text{tot}}^2 \times (\chi_{\text{H}_2}/\chi^2_{\text{HCl}}) = 1/P_{\text{tot}} \times (\chi_{\text{H}_2}/\chi^2_{\text{HCl}})$$

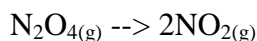
Si nota, quindi che il valore del quoziente di reazione è inversamente proporzionale alla pressione totale. Ad un aumento di pressione totale, quindi, avremo un  $Q < K_p$  e, di conseguenza, l'equilibrio spostato verso DESTRA.

d) La diminuzione del volume totale ha un effetto paragonabile all'aumento di pressione, essendo i due valori inversamente proporzionali. Ci aspettiamo, quindi, che la diminuzione del volume sortisca, qualitativamente, lo stesso effetto illustrato nel punto c). Una spiegazione matematica più rigorosa si può ottenere sostituendo  $P_{\text{tot}}$  all'interno della relazione del quoziente di reazione  $Q$  con  $RT/V$ . Otterremo quindi

$$Q = 1/P_{\text{tot}} \times (\chi_{\text{H}_2}/\chi^2_{\text{HCl}}) = (V/RT) \times (\chi_{\text{H}_2}/\chi^2_{\text{HCl}}).$$

Una diminuzione del valore di  $V$  porta ad un  $Q < K_p$ , che comporta uno spostamento dell'equilibrio verso DESTRA.

2) Per la reazione all'equilibrio:



il valore di  $K_p$  a  $25^\circ\text{C}$  è pari a 0.80. Determinare quanto vale  $\Delta G$  quando la pressione parziale dei due gas è pari a  $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.453 \text{ atm}$  e  $P_{\text{NO}_2} = 0.122 \text{ atm}$  ed in che verso si sposterà l'equilibrio.

R: Per determinare in che verso si sposta la reazione possiamo determinare il quoziente di reazione.

$$Q = P^2(\text{NO}_2)/P(\text{N}_2\text{O}_4) = (0.122)^2/0.453 = 0.03286$$

Dal confronto tra il quoziente di reazione e la costante di equilibrio deduciamo che l'equilibrio sarà spostato verso la formazione dei prodotti, in quanto  $Q < K_p$ .

Per determinare il  $\Delta G$  della reazione fuori dalle condizioni di equilibrio possiamo impiegare la relazione

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) = -RT \ln(K_p) + RT \ln(Q) = RT \ln(Q/K_p)$$

$$= 8.31 \text{ J/Kxmol} \times 298 \text{ K} \times \ln(9.93286/0.8) = -7905.5 \text{ J/mol} = -7.91 \text{ kJ/mol}$$

Anche il segno di  $\Delta G$  conferma la spontaneità della reazione, il cui equilibrio sarà quindi spostato verso i prodotti (DESTRA).

3) Il carbonato di calcio si decompone secondo la reazione:



A 865°C si instaura un equilibrio e la pressione dell'anidride carbonica è pari a 1332 mmHg.

Quanto valgono  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta G$  alla stessa temperatura? Cosa accade quando la temperatura viene abbassata a 400°C e la pressione di  $\text{CO}_2$  è la stessa? ( $\Delta H^\circ_r = 179 \text{ kJ/mol}$ )

R: a) Quanto valgono  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta G$  alla stessa temperatura?

Essendo che ci troviamo di fronte ad una reazione all'equilibrio è chiaro che  $\Delta G$  sarà uguale a 0.

Il valore di  $\Delta G^\circ$  può essere ricavato dalla relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{dato che } K_p = P(\text{CO}_2) = 1332 \text{ mmHg} = 1.753 \text{ bar}$$

$$\Delta G^\circ = -8.31 \text{ J/K} \times \text{mol} \times 1138 \text{ K} \times \ln(1.753) = -5308 \text{ J/mol} = -5.31 \text{ kJ/mol}$$

b) Cosa accade quando la temperatura viene abbassata a 400°C e la pressione di  $\text{CO}_2$  è la stessa?

La variazione di temperatura è l'unica perturbazione che ha effetto diretto sul valore della costante di equilibrio. La relazione che ci permette di determinare il nuovo valore di costante di equilibrio alla temperatura  $T_2$  di 400°C, assumendo invariati entalpia ed entropia di reazione, è l'isobara di van't Hoff, secondo la quale

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

Ricaviamo  $K_2$  come segue

$$\ln(K_2/K_1) = -179000 \text{ J/mol} / 8.31 \text{ (J/Kxmol)} \times (1/674 - 1/1138) = -13.08$$

$$K_2/K_1 = e^{-13.08} = 2.086 \times 10^{-6}$$

$$K_2 = K_1 \times 2.086 \times 10^{-6} = 3.657 \times 10^{-6}$$

Sapendo che la pressione di  $\text{CO}_2$  rimane invariata, possiamo determinare il valore del quoziente di reazione come  $Q = P(\text{CO}_2) = 1.753$ . Ricaviamo infine il valore di  $\Delta G$  dalla relazione

$$\Delta G = RT \ln(Q/K_p) = 8.31 \times 673 \ln(1.753/3.657 \times 10^{-6}) = 73.11 \text{ kJ}$$

$\Delta G > 0$  equivale a dire che la reazione non è spontanea in queste condizioni. Quindi, abbassando la temperatura a 400°C e mantenendo invariata la pressione di  $\text{CO}_2$ , l'equilibrio è spostato verso i reagenti (SINISTRA).

4) Calcolare la pressione di vapore di una miscela in fase liquida contenente 560 mL di isobutano ( $d = 0.687 \text{ kg/L}$ ) e 1.4 L di n-esano ( $d = 0.794 \text{ kg/L}$ ) alla temperatura di  $15^\circ\text{C}$ . Alla stessa temperatura le pressioni di vapore dei due idrocarburi puri sono rispettivamente 710 mmHg e 54 mmHg (si assuma un comportamento ideale).

R: La pressione (o tensione) di vapore di una sostanza è la pressione esercitata dalla fase gassosa di quella sostanza in equilibrio con la sua fase liquida ad una certa temperatura. Quando ci troviamo di fronte ad una miscela, la tensione di vapore della miscela sarà la somma dei singoli contributi delle componenti, i quali dipenderanno dalla loro frazione molare (che ne identifica la quantità) e dalla loro tensione di vapore come liquidi puri (che ci dà un'idea della volatilità del liquido). La TdV di una componente -iesima di una miscela è definita dalla legge di Raoult

$$p_i = \chi_i \times p^\circ_i$$

Per risolvere il problema dobbiamo quindi calcolare le frazioni molari dell'isobutano e del n-esano

$$n(\text{isobutano}) = m(\text{g})_{\text{isobutano}} / \text{MM}(\text{isobutano}) = V(\text{mL}) \times d(\text{g/mL}) / \text{MM}(\text{isobutano})$$

$$= 560 \text{ mL} \times 0.687 \text{ g/mL} / 58.12 \text{ g/mol} = 6.619 \text{ mol}$$

$$n(\text{n-esano}) = m(\text{g})_{\text{n-esano}} / \text{MM}(\text{n-esano}) = V(\text{mL})_{\text{n-esano}} \times d(\text{g/mL})_{\text{n-esano}} / \text{MM}(\text{n-esano}) =$$

$$= 1400 \text{ mL} \times 0.794 \text{ g/mL} / 86.18 \text{ g/mol} = 12.899 \text{ mol}$$

$$\chi_{\text{isobutano}} = n(\text{isobutano}) / n_{\text{tot}} = 6.619 / (6.619 + 12.899) = 0.339$$

$$\chi_{\text{n-esano}} = n(\text{n-esano}) / n_{\text{tot}} = 12.899 / (6.619 + 12.899) = 0.661$$

Calcoliamo, infine, le TdV delle due componenti

$$p(\text{isobutano}) = \chi_{\text{isobutano}} \times p^\circ(\text{isobutano}) = 0.339 \times 710 = 240.69 \text{ mmHg}$$

$$p(\text{n-esano}) = \chi_{\text{n-esano}} \times p^\circ(\text{n-esano}) = 0.661 \times 54 = 39.694 \text{ mmHg}$$

La tensione di vapore della miscela sarà quindi

$$p_{\text{tot}} = p(\text{isobutano}) + p(\text{n-esano}) = 240.69 + 39.694 = 276.28 \text{ mmHg}$$

5) 15.9 g di un composto non volatile vengono messi in 44 g di cloroformio. Noto che alla temperatura di  $35^\circ\text{C}$  il cloroformio  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ha una tensione di vapore di  $3.56 \times 10^4 \text{ Pa}$ , calcolare il peso molecolare del composto sapendo che la tensione di vapore della soluzione è di  $3.20 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

R: Per risolvere il problema dobbiamo per prima cosa determinare il n di moli di cloroformio.

$$n_{\text{CHCl}_3} = m(\text{g})_{\text{CHCl}_3} / \text{MM}(\text{g/mol})_{\text{CHCl}_3} = 44 / 119 = 0.369 \text{ mol}$$

Nota la tensione di vapore della soluzione (che dipenderà interamente dal cloroformio, essendo il soluto non volatile) e del cloroformio puro alla temperatura di  $35^\circ\text{C}$  possiamo determinare la frazione molare del cloroformio dalla legge di Raoult.

$$p(\text{soluzione}) = \chi_{\text{CHCl}_3} \times p^\circ_{\text{CHCl}_3}$$

$$\chi_{\text{CHCl}_3} = 3.20 \times 10^4 / 3.56 \times 10^4 = 0.899$$

Dalla frazione molare del cloroformio determiniamo il n di moli totali

$$n_{\text{totali}} = n_{\text{CHCl}_3} / \chi_{\text{CHCl}_3} = 0.410 \text{ mol}$$

Determiniamo, infine, il n di moli del soluto incognito e, dalla sua massa in grammi, la sua massa molecolare.

$$n(\text{soluti}) = n_{\text{totali}} - n_{\text{CHCl}_3} = 0.410 - 0.369 = 0.041 \text{ mol}$$

$$MM(\text{soluti}) = 15.9 \text{ g} / 0.041 \text{ mol} = 387.8 \text{ g/mol}$$

6) Una soluzione acquosa di un composto organico non volatile ha, alla temperatura di 34 °C, una tensione di vapore pari a 21.94 mmHg. Noto che la densità della soluzione è pari a 1.078 Kg/dm<sup>3</sup>, che la massa molare del composto organico è pari a 143 g/mol e che, alla temperatura di 34°C la tensione di vapore dell'acqua pura è 23.8 mmHg, determinare la temperatura di ebollizione della soluzione. ( $K_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.52(^{\circ}\text{C} \times \text{Kg})/\text{mol}$ ).

R: La variazione di temperatura di ebollizione di una soluzione è data dalla relazione

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m$$

dove  $K_{\text{eb}}$  è la costante ebullioscopica del solvente puro, mentre  $m$  è la molalità, data dal rapporto tra le moli di soluto e la massa (in Kg) del solvente. Nota la costante ebullioscopica dell'acqua (dato del problema) avrà quindi necessario determinare queste due grandezze.

Dalla legge di Raoult possiamo determinare la frazione molare del soluto (non volatile).

$$p(\text{soluzione}) = p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \times \chi(\text{H}_2\text{O}) = p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \times (1 - \chi_{\text{soluti}}) \Rightarrow$$

$$\chi_{\text{soluti}} = p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - p(\text{soluzione}) / p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 23.8 - 21.94 / 23.8 = 0.07815$$

Dalla densità della soluzione ricaviamo la massa di un litro di soluzione

$$m(\text{soluzione}) = 1000 \text{ mL} \times 1.078 = 1078 \text{ g}$$

La massa della soluzione sarà, ovviamente, pari alla massa del soluto + la massa del solvente.

Se chiamiamo  $X$  = mol di soluto ed  $Y$  = mol di solvente, possiamo impostare un sistema a due equazioni e due incognite. Le due equazioni saranno

$X \times 143 + Y \times 18 = 1078$ , riferita alla massa della soluzione e  $X/(X + Y) = 0.07815$ , riferita alla frazione molare del soluto.

Risolvendo, si ottiene

$$X=3.037 \text{ mol}; Y = 35.382 \text{ mol}$$

Determiniamo la massa del solvente

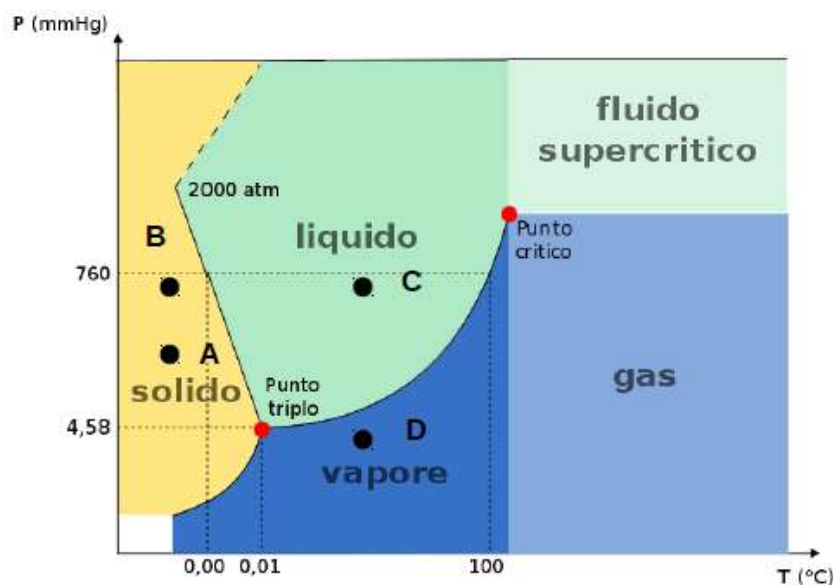
$$m_{H_2O} = 35.382 \times 18 = 645 \text{ g} = 0.645 \text{ Kg}$$

ed, infine, l'innalzamento della temperatura di ebollizione

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \times m = 0.52 \times (3.037 / 0.645) = 2.45 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La T di ebollizione finale sarà  $102.45 \text{ }^{\circ}\text{C}$

7) Utilizzando il diagramma di stato riportato in figura 2, descrivere le curve e cosa rappresentano. Infine spiegare che tipo di trasformazioni sono A-B, B-C e C-D.



R: Un diagramma di stato rappresenta lo stato termodinamico di una sostanza/miscela al variare di temperatura e pressione; le curve rappresentano gli equilibri tra le fasi e le regioni comprese tra le curve gli stati di aggregazione. Le linee di coesistenza tra le fasi sono date dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$dP/dT = \Delta S_{trasformazione} / \Delta V_{trasformazione} = \Delta H_{trasformazione} / T \Delta V_{trasformazione}$$

In genere la quantità  $dP/dT$  è positiva, dando luogo a pendenze positive delle linee. La linea del passaggio di stato solido-liquido dell'acqua è un'eccezione, in quanto il volume del solido è maggiore di quello dell'liquido, dando luogo ad una pendenza negativa.

La trasformazione A-B è una trasformazione isoterma con un aumento di pressione della fase solida dell'acqua; non avvengono passaggi di stato. La trasformazione B-C, invece, è isobara con aumento di temperatura; l'acqua passa dallo stato solido a quello liquido. Infine C-D è una trasformazione isoterma con una diminuzione della pressione; l'acqua liquida passa allo stato vapore.

8) Calcolare la concentrazione del  $Mg^{2+}$  in una soluzione satura di  $MgCO_3$  ( $K_{ps}: 1.59 \times 10^{-6}$ ) e indicare come varia a seguito dell'aggiunta di  $Li_2CO_3$  (sale molto solubile in acqua) fino ad avere una concentrazione di  $CO_3^{2-}$  aggiunta pari a  $[CO_3^{2-}] = 0.02M$ . Cosa succede alla soluzione di partenza se venisse aggiunto un agente complessante dello ione  $Mg^{2+}$ ?

R: Il prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ ) è la costante di equilibrio relativa al processo di dissoluzione di un sale. Nel nostro caso si riferirà all'equilibrio



L'espressione della  $K_{ps}$  sarà quindi

$K_{ps} = [Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$  (NB  $MgCO_3(s)$  non compare nell'espressione in quanto solido e quindi ad attività unitaria).

Una soluzione satura è una soluzione in equilibrio con il suo corpo di fondo. In una soluzione satura, quindi, la concentrazione delle specie disciolte sarà correlata alla solubilità del sale dal rapporto stechiometrico. Nel nostro caso  $MgCO_3(s)$  ha rapporto stechiometrico con  $Mg^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  pari ad 1:1, quindi la solubilità del sale sarà pari alla massima concentrazione delle specie disciolte. Per determinare la solubilità del sale ( $S$ ), quindi, possiamo impiegare la  $K_{ps}$ .

$$K_{ps} = S^2 \quad S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.56 \times 10^{-6}} = 1.22 \times 10^{-3} M$$

$$S = [Mg^{2+}] = 1.22 \times 10^{-3} M$$

Quando aggiungiamo un sale solubile che condivide catione o anione con la specie di interesse, la solubilità del sale subisce una modifica per un effetto detto IONE COMUNE. Come tutte le costanti di equilibrio, anche la  $K_{ps}$  è influenzata solo dalla temperatura, quindi in queste condizioni la possiamo considerare invariata. Chiamando  $X$  la nuova solubilità del sale, la  $K_{ps}$  avrà come espressione

$K_{ps} = X \times (X + 0.02)$  (0.02 è la concentrazione molare dello ione carbonato che abbiamo aggiunto, considerando, come dice il testo del problema, che  $LiCO_3$  sia completamente solubile.

Risolviendo per X otteniamo

$$X = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

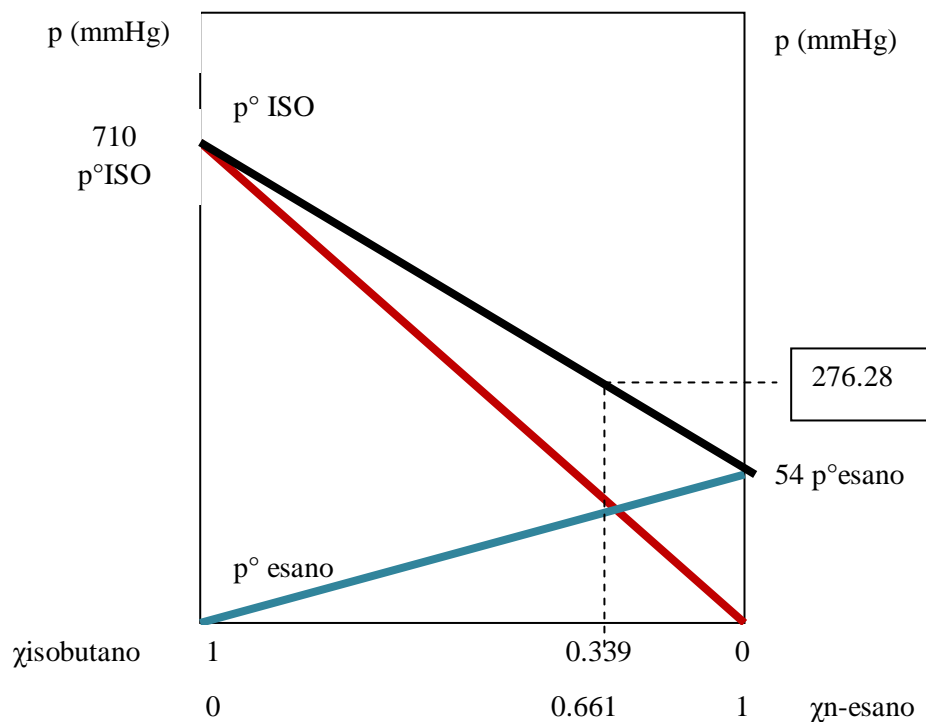
Notiamo, quindi, che la solubilità subisce una brusca diminuzione in seguito all'effetto dello ione comune.

L'aggiunta di un agente complessante di  $\text{Mg}^{2+}$  sottrae  $\text{Mg}^{2+}$  libero all'equilibrio, spostando quindi l'equilibrio di dissoluzione verso destra.

### ESEMPI DIAGRAMMI DI STATO

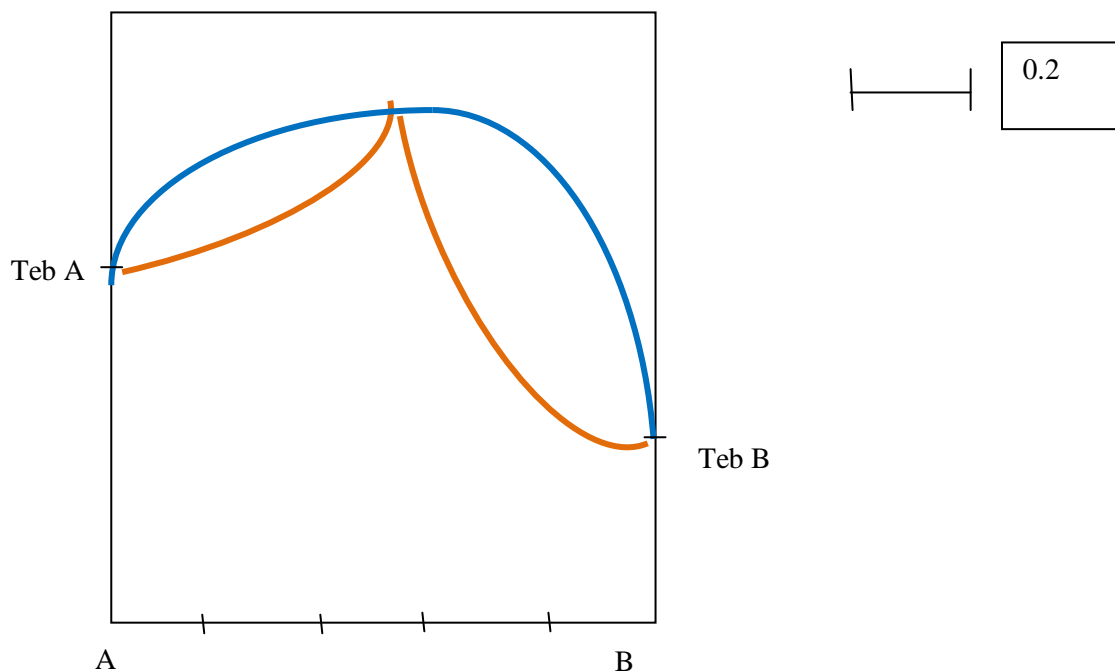
1) Soluzione di due liquidi miscibili: dipendenza della tensione di vapore della soluzione dalla composizione molare della miscela.

Questo diagramma di stato rappresenta ciò che abbiamo affrontato nell'esercizio 4. Proviamo, con i dati che abbiamo a disposizione, a scriverne il diagramma di stato più rappresentativo.





2) Diagramma di fase di un azeotropo di massima di una generica miscela A + B



Provare a svolgere l'esercizio: Indicare sul grafico la temperatura di ebollizione di una miscela composta da  $\chi_A=0.6$  e  $\chi_B=0.4$ . Quale sarà la composizione della fase vapore in equilibrio con il liquido alla stessa temperatura? A quale composizione corrisponde l'azeotropo? Partendo da una soluzione  $\chi_A=0.6$  e  $\chi_B=0.4$  è possibile ottenere il componente B puro?