

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:
L'energia interna dell'universo è costante

$$Q \text{ (calore)} \quad \mathcal{L} \text{ (lavoro)}$$

$$\Delta E = Q + \mathcal{L}$$

Energia ceduta dal sistema (in uscita) si considera negativa
Energia acquistata dal sistema (in entrata) si considera positiva

Si possono verificare tre situazioni:

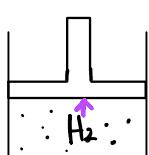
$$1) \quad \mathcal{L} = 0 \quad \Delta E = Q$$

Sottocasi:

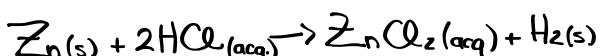
$$a) \text{ sistema = acqua calda} \quad Q < 0, \quad \Delta E < 0$$

$$b) \text{ sistema = acqua ghiacciata} \quad Q > 0, \quad \Delta E > 0$$

$$2) \quad Q = 0, \quad \Delta E = \mathcal{L}$$



$T = \text{cost}$



$$\mathcal{L} = P\Delta V, \quad \Delta E = \mathcal{L} = -P\Delta V$$

$$3) \quad \mathcal{L} \neq 0, \quad Q \neq 0, \quad \Delta E = Q + \mathcal{L}$$

Benzina che brucia nel motore di un'auto

Reazioni chimiche:

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

Lavoro meccanico (relativo all'espansione di un gas
contro un P esterno)

$$\mathcal{L} = -P\Delta V$$

Reazioni chimiche a P = Costante

H = Entalpia

Lezione 13. 10-11-21

giovedì 25 novembre 2021 16:08

Variazione di Entalpia.

$$\Delta H = H_{\text{prodotto}} - H_{\text{reagente}}$$
$$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \text{ Reazione Esotermica} \\ \Delta H > 0 \text{ Reazione Endotermica} \end{array} \right\}$$

REAZIONE CHIMICA:

La possiamo vedere come un processo a due stadi:

1. fase si devono rompere dei legami chimici (che uniscono gli atomi a formare le molecole dei reagenti) e affinché avvenga serve energia,
2. fase si formano nuovi legami e quindi si libera energia.

Se l'energia che si libera quando si formano nuovi legami è maggiore di quella che è servita per i vecchi legami il processo è ESOTERMICO, viceversa se l'energia che si libera quando si formano i prodotti è minore di quella che serve per rompere i vecchi legami il processo è ENDOTERMICO.
(Tutto dipende dal bilancio di queste due fasi)

$$\Delta H^\circ = \text{variazione di entalpia standard}$$

Cioè la variazione di entalpia che avviene operando in condizioni standard. Questo concetto è stato introdotto per poter confrontare tra loro delle reazioni (es. stabilire quale è più esotermica) eseguite nello stesso stato standard (se sono eseguite in diverse condizioni non si possono confrontare).

Quindi facciamo il confronto fra i ΔH°

stato standard:

- { Gas standard alla P=1atm (comportamento ideale)
Temperatura standard T=25°C
Specie in soluzione con concentrazione = 1M
Solido o liquido puro si considera nella sua forma più stabile a P=1atm

(Ad esempio la forma più stabile del carbonio è la grafite a P=1atm)

La variazione di entalpia può essere calcolata in due modi:

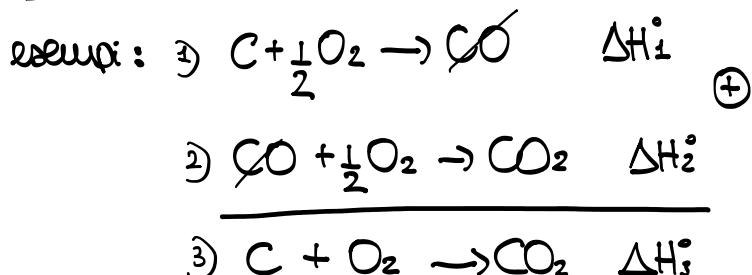
1. Sperimentalmente (in laboratorio con calorimetro)
2. Teoricamente (tramite la legge di Hess)

LEGGE DI HESS:

È possibile effettuare una reazione in una sola tappa o considerarla come somma di più tappe, l'entalpia di reazione sarà la stessa in entrambi i casi.

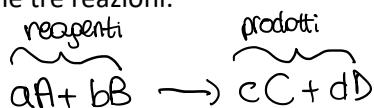
A pressione costante, se una reazione avviene in più stadi la variazione di entalpia totale è data dalla somma della variazione di entalpia dei singoli stadi

- i ΔH sono additivi (anche i ΔH°)



Per la legge di Hesse $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$

Questa legge è comoda quando non posso calcolare sperimentalmente la variazione di entalpia di una delle tre reazioni.



$$\Delta H_3^\circ = \underset{\text{reazione}}{c \Delta H_f^\circ C + d \Delta H_f^\circ D} - \underset{\text{formazione}}{a \Delta H_f^\circ A + b \Delta H_f^\circ B}$$

$$\Delta H_3^\circ = \sum_i \Delta H_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum_i \Delta H_f^\circ (\text{reagenti})$$

perché A e B si consumano,
C e D si formano

$$\Delta H_f^\circ (\text{sostanza elementare}) = 0$$

Sostanza che non è scomponibile in qualcosa di più semplice.

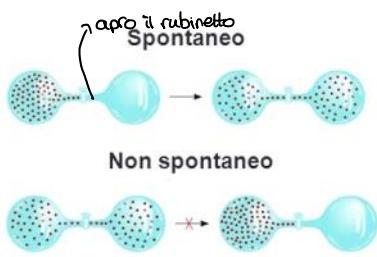
$$\Delta H_f^\circ (\text{reazione diretta}) = -\Delta H_f^\circ (\text{reazione inversa})$$

PROCESSI CHIMICI E FISICI SPONTANEI:

Soltamente i processi di tipo esotermico sono processi che avvengono spontaneamente poiché appunto si libera energia all'esterno sotto forma di calore e noi sappiamo che qualunque sistema tende alla condizione di minimo contenuto di energia (più è bassa l'energia più stabile è il sistema).

Processi chimici e fisici spontanei

Un processo spontaneo avviene in una direzione sola, e l'inverso di un processo spontaneo è sempre *non spontaneo*.



▲ FIGURA 19.1 Un processo spontaneo!

La maggior parte delle reazioni sono spontanee e sono esotermiche.

Tuttavia ci sono reazioni che avvengono spontaneamente anche se hanno:

$\Delta H = 0$ mescolamento di 2 gas Non c'è né calore assorbito né calore liberato.

$\Delta H > 0$ fusione ghiaccio o evaporazione H_2O Qui bisogna fornire calore

Se un processo non è esotermico eppure avviene spontaneamente vuol dire che la spontaneità dipende non solo da H e quindi dalla variazione di Entalpia, ma anche da qualche altro parametro ovvero

I'ENTROPIA S.

Quindi per stabilire la spontaneità di un processo serve valutare la variazione entalpia e di entropia,

L'ENTROPIA è un'altra funzione di stato (cioè una funzione la cui variazione non dipende dal percorso ma dagli stati iniziali e finali) che definisce il grado di disordine che caratterizza il sistema, il suo valore dipende dal calore e dalla temperatura (se aumenta la temperatura aumenta l'energia cinetica e quindi aumenta il grado di disordine).

Le variazioni di entropia sono sempre associate a processi che implicano trasferimenti di energia sotto forma di calore (fra sistema e ambiente se il sistema non è isolato o all'interno dello stesso sistema se è isolato).

In un processo in cui si ha trasferimento di energia esclusivamente sotto forma di calore in condizioni di reversibilità a $T=\text{costante}$ e $P=\text{costante}$ si ha una variazione di entropia: $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$

Quando parliamo di entropia facciamo riferimento al 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

1° MODO:

- $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ trasformazione spontanea (irreversibile)

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = \Delta S_{\text{Universo}} > 0$$

ex) liquido \rightarrow Solido

$$\Delta S_{\text{st}} \downarrow$$

$$\Delta S_{\text{a}} \uparrow$$

si ha liberazione di calore
quindi il grado di disordine
aumenta.

perché il grado di
disordine del sistema
diminuisce

- $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ trasformazione non spontanea (reversibile)

2° MODO:

non possono avvenire trasferimenti
di energia sotto forma di calore

Dato un sistema isolato ($\Delta H=0$):

trasformazione irreversibile $\Delta S > 0$

trasformazione reversibile $\Delta S = 0$

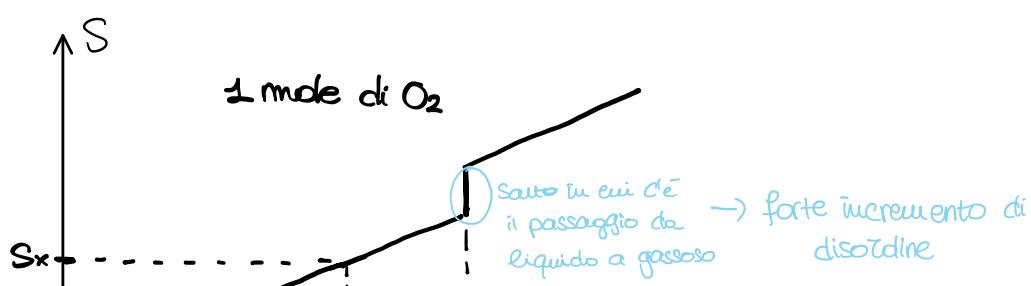
3° MODO

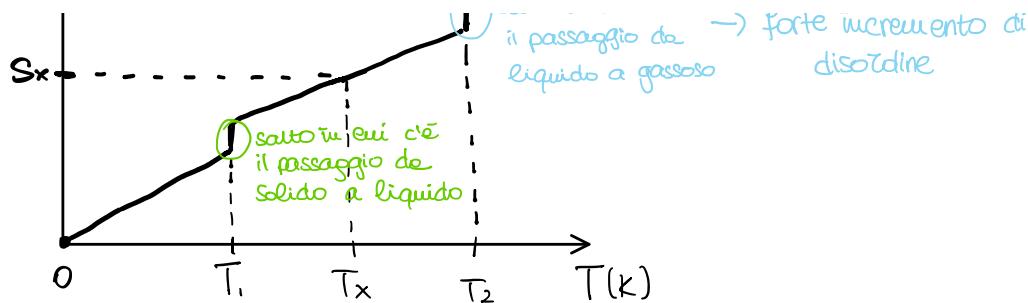
L'entropia dell' Universo è in costante aumento.

Avvenendo in natura processi spontanei questi mi comportano un incremento continuo del grado di disordine dell'universo.

3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA :

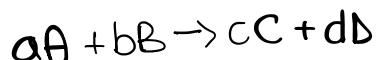
Al tendere della temperatura allo zero assoluto l'entropia di qualunque sostanza tende ad un valore costante, tale valore è 0 se allo 0 assoluto (0 Kevin) è un cristallo perfetto, un elemento o composto puro. (Possiamo ricavare il valore di entropia di una qualunque sostanza ad una qualunque temperatura) Da ciò deriva che è possibile conoscere il valore di S relativo ad un certo stato. L'entropia di una sostanza ad una certa T è un valore assoluto e rappresenta l'aumento di entropia che la sostanza subirebbe se venisse scaldata da 0K a quella di T.





ΔS° = variazione di entropia standard

S° = entropia assoluta standard (entropia di 1 mole a $P=1\text{ atm}$, $t=25^\circ\text{C}$)



$$\Delta S_r^\circ = cS^\circ C + dS^\circ D - aS^\circ A - bS^\circ B$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum_i S^\circ (\text{prodotti}) - \sum_i S^\circ (\text{reagenti})$$

S° (sostanza allo stato elementare) $\neq 0$

Quindi per valutare la spontaneità di un processo:

Se $\Delta H < 0$ (exo)	$\Delta S > 0$	processo spontaneo
se $\Delta H > 0$ (endo)	$\Delta S \leq 0$	processo non spontaneo
se $\Delta H < 0$ (exo)	$\Delta S < 0$?
se $\Delta H > 0$ (endo)	$\Delta S > 0$?

per risolvere questo problema
è stata introdotta un'altra
funzione di stato:
ENERGIA LIBERA DI GIBBS = G

ENERGIA LIBERA DI GIBBS:

In condizioni di temperatura costante e pressione costante:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s \quad (s=\text{sistema})$$



- se $\Delta G = 0 \rightarrow$ sistema all'equilibrio



Significa che non è favorita né la reazione diretta né la reazione inversa; la velocità

della reazione diretta e della reazione inversa sono uguali



$$\Delta G_{\text{inv.}} = -\Delta G_{\text{dir.}}$$

variazione energia interna

$$\Delta E = Q - P\Delta V \quad \textcircled{1}$$

② $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ (in condizioni di pressione costante)

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow Q_{\text{rev}} = T\Delta S \quad \textcircled{3}$$

① $\Delta E = T\Delta S - (P\Delta V)_{\text{rev}}$ lavoro compiuto in condizioni di reversibilità \Rightarrow lavoro massimo che un sistema è in grado di compiere

② $\Delta H = T\Delta S - (P\Delta V)_{\text{rev}} + P\Delta V$

$$\underbrace{\Delta H - T\Delta S}_{\Delta G} = P\Delta V - (P\Delta V)_{\text{rev}}$$

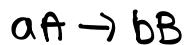
$$\Delta G = P\Delta V - \underbrace{(P\Delta V)_{\text{rev}}}_{L_{\text{max}}}$$

• se $\Delta G = 0 \Rightarrow P\Delta V = (P\Delta V)_{\text{rev}}$
 \downarrow
condizioni di reversibilità = eq.
 $aA \rightleftharpoons bB$

Cioè il lavoro compiuto dal sistema coincide con il lavoro massimo che il sistema è in grado di compiere, cioè il sistema è all'equilibrio.

• se $\Delta G < 0$ $P\Delta V < (P\Delta V)_{\text{rev}}$

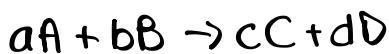
Il lavoro compiuto dal sistema è minore del lavoro max che il sistema è in grado di compiere quindi può avvenire spontaneamente la reazione diretta.



• se $\Delta G > 0$ ~~$P\Delta V > (P\Delta V)_{\text{rev}}$~~

Che non è una situazione possibile, quindi non può avvenire la reazione diretta ma quella inversa.





ΔG° = variazione di energia libera di Gibbs standard

$$\Delta G_r^\circ = c \Delta G_f^\circ C + d \Delta G_f^\circ D - a \Delta G_f^\circ A - b \Delta G_f^\circ B$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \Delta G_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum_i \Delta G_f^\circ (\text{reagenti})$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{sostanza nello stato elementare}) = 0$$

ESEMPI:

ossido di calcio



$\Delta H > 0$ processo endotermico, quindi deve fornire calore affluente il processo avenga

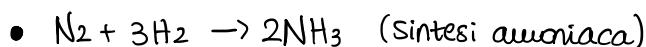
$\Delta S > 0$ infatti da una sostanza solida se ne formano due, una solida e una gassosa

la reazione può avvenire spontaneamente?

$$\text{reazione spontanea} \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \rightarrow \Delta H < T\Delta S$$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

La reazione sarà spontanea solo se $T\Delta S$ è molto grande ($> \Delta H$) ossia per T molto grande quindi solo ad alta temperatura



$\Delta H < 0$ processo esotermico

$\Delta S < 0$

la reazione può avvenire spontaneamente?

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow -T\Delta S < -\Delta H \Rightarrow T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

La reazione sarà spontanea solo se $T\Delta S$ è molto piccolo ($< \Delta H$) ossia per T molto piccola, quindi solo a bassa temperatura

ESERCIZIO:

covolume, volume escluso, dipende dalla grandezza delle molecole

$$a = \frac{0,034}{1,225}$$

$$b = \frac{0,0265}{0,025}$$

associare a e b ai

$a =$	della molecola		
\downarrow	$b =$		
ha a elec	$\left\{ \begin{array}{l} 0,034 \\ 4,225 \\ 2,300 \\ 0,245 \end{array} \right.$		
fare con	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0265 \\ 0,0430 \\ 0,0371 \\ 0,0238 \end{array} \right.$		
le interazioni, più forti sono le interazioni: più alto è il suo valore + elettroni	associare a e b ai seguenti composti:		
CH_4	molecola polare, legami a idrogeno		
NH_3	H_2	He	molecole apolari \rightarrow forze di London
$a \rightarrow 2,300$	4,225	0,245	0,034
$b \rightarrow 0,0430$	0,0371	0,0265	0,0238
			dipende dalla polarizzabilità
			interazioni di London + forti per molecole + facilmente polarizzabili
			le polarizzabilità dipende dalle dimensioni, cioè dalla qualità di elettron

ESERCIZIO:

La tensione di vapore di una miscela di due liquidi A e B vale $P_T = 840 \text{ torr}$, la fase vapore in equilibrio con il liquido contiene il 25% in moli di A (75% in moli di B), sapendo che la tensione di vapore di A puro vale 325 torr calcolare la composizione in frazioni molari della miscela dei due liquidi e là tensioni vapore di B puro.

Dati: $P_T = 840 \text{ torr}$, $P_A^{\circ} = 325 \text{ torr}$, fase vapore 25% moli di A

$$\begin{aligned} X_A' &= 0,25 \\ X_B' &= 0,75 \end{aligned}$$

$$X_A? X_B? P_B^{\circ}?$$

$$\underline{\text{LEGGE DI DALTON}} \rightarrow X'_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A^{\circ} X_A}{P_T} \Rightarrow X_A = \frac{X'_A P_T}{P_A^{\circ}}$$

$$X_A = \frac{0,25 \cdot 840}{325} = 0,646$$

$$X_B = 1 - 0,646 = 0,354$$

LEGGE DI ROLM:

$$P_T = P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B \Rightarrow 840 = 325(0,646) + P_B^{\circ}(0,354)$$

$$\Rightarrow P_B^{\circ} = 1780 \text{ torr}$$

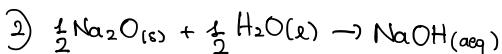
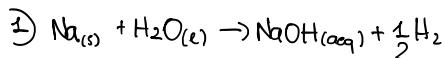
Lezione 14.'16-11-21

venerdì 26 novembre 2021 11:53

ESERCIZIO:

$$\Delta H^\circ(\text{Na}_2\text{O}) = ?$$

Dati: $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_1^\circ = -43,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \\ \Delta H_2^\circ = -63,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \\ t = 25^\circ\text{C} \\ \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -68 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \end{array} \right.$



LEGE DI HESSE:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{Na}_{\text{(s)}})} - \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}})}$$

$$-43,2 = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - (-68)$$

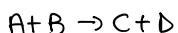
$$\Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) = -111,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$$

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$$

$$-63,2 = -111,2 - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2}(-68)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}) = -28 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$$

ESERCIZIO:



Considerando questi valori e considerando che non variano al variare della temperatura, stabilire per quali valori di temperatura la reazione avviene spontaneamente

Dati
 $\Delta H_{\text{rx}} = 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$

$$\Delta S_r = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

Reazione spontanea $\rightarrow \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = 40 - T(50) < 0$$

$$-T(50) < -40$$

$$T > \frac{40}{50} = 0,8 \text{ K}$$

ESERCIZIO:

La fase vapore in equilibrio con una miscela di due liquidi A e B è costituita da A per il 26% in moli, determinare la composizione della miscela dei due liquidi sapendo che il liquido B è due volte più volatile del liquido A.

Dati: Fase vapore 26% in moli A $\rightarrow X_A = 0,26, X_B = 0,74$

$$P_B^\circ = 2 P_A^\circ \text{ (B due volte più volatile di A)}$$

X_A ? X_B ?

$$\text{LEGGE DI DALTON: } X_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A^\circ X_A}{P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B} = \frac{P_A^\circ X_A}{P_A^\circ X_A + (1-X_A)P_B^\circ} = \frac{P_A^\circ X_A}{P_A^\circ (X_A + 1 - X_A)} = \frac{P_A^\circ X_A}{2P_A^\circ}$$

$$X_A + X_B = 1 \quad X_B = 1 - X_A$$

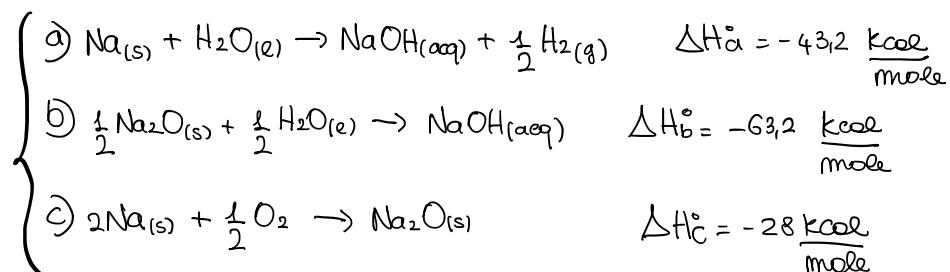
$$= \frac{P_A^\circ X_A}{P_A^\circ (2 - X_A)} \Rightarrow \frac{X_A}{2 - X_A} = \frac{X_A}{0,2}$$

$$\Rightarrow X_A = 0,41$$

$$X_B = 0,59$$

ESERCIZIO:

Calcolare l'entalpia standard di formazione dell'acqua liquida alla tempera di 25 gradi sapendo che :



$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) ?$$

perché sono allo stato elementare

$$\textcircled{a} \quad \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) + \frac{1}{2} \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)} - \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{Na})} - \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})}$$

$$-43,2 = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\textcircled{b} \quad \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - \frac{1}{2} \underbrace{\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O})}_{-28} - \frac{1}{2} \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})}$$

$$-63,2$$

$$\underbrace{-28}_{-14}$$

$$\textcircled{c} \quad \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}) - 2 \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{Na})} - \frac{1}{2} \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)}$$

$$-28 = \Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O})$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -43,2 = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ -77,2 = \Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right. \ominus$$

$$\underline{34 = -\frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -68 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

$$34 = -\frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(H_2O) \Rightarrow \Delta H_f^\circ(H_2O) = -68 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$$

ESERCIZIO:

L'acqua e l'etanolo sono due liquidi miscibili, alla temperatura di 25 gradi la tensione di vapore dell'acqua è 3,17 kPa, mentre la tensione di vapore dell'etanolo è 7,87 kPa. Calcolare i grammi di etanolo che devono essere aggiunti a 100 grammi di acqua affinché la miscela abbia una tensione di vapore pari a 5,3 kPa

Dati :

Acqua H ₂ O	Etanolo C ₂ H ₅ OH
P _{H₂O} [°] = 3,17 kPa	P _{et} [°] = 7,87 kPa
100 g H ₂ O	gr Etanolo ?
P _T = 5,43 kPa	

$$100 \text{ g H}_2\text{O} \rightarrow \frac{100}{M(H_2\text{O})} = 5,55 \text{ mole di H}_2\text{O}$$

" 18

LEGGE DI DALTON :

$$P_T = P_A + P_B$$

LEGGE DI RAOUlt :

$$P_T = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

$$\Rightarrow P_T = P_{H_2O}^\circ X_{H_2O} + P_{et}^\circ X_{et}$$

" 3,17 " 7,87

$$5,43 = 3,17 (X_{H_2O}) + 7,87 (1 - X_{H_2O})$$

$$\Rightarrow X_{H_2O} = 0,519 , \quad X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{et}}$$

" 0,519

$$\Rightarrow 0,519 = \frac{5,55}{5,55 + n_{et}} \Rightarrow n_{et} = 5,14$$

$$n_T = 10,7$$

$$5,14 \cdot P_T(\text{et}) = 5,14 (46) = 236,9 \text{ g etanolo}$$

ESERCIZIO:

Un liquido puro A ha una tensione di vapore di 190 torr, un liquido puro B ha una tensione di vapore di 60 torr. La tensione di vapore di una miscela dei due liquidi è 125 torr, calcolare la composizione della fase vapore in equilibrio con la miscela.

Dati:

A	P _A [°] = 190 torr	X _A ?
	~	

Dati:

$$\begin{cases} A & P_A^{\circ} = 190 \text{ torr} & x_A' ? \\ B & P_B^{\circ} = 60 \text{ torr} & x_B' ? \\ P_T = 125 \text{ torr} & & \end{cases}$$

LEGGE DI DALTON:

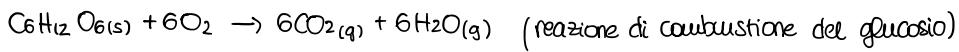
$$P_T = P_A + P_B$$

LEGGE DI ROLLE:

$$\begin{array}{l} P_T = P_A^{\circ} x_A + P_B^{\circ} x_B = (1-x_A) \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ 125 = 190 x_A + 60 (1-x_A) \\ x_A = 0,5 \\ \downarrow \\ x_B = 0,5 \quad (x_A + x_B = 1) \end{array}$$

$$x_A' = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A^{\circ} x_A}{P_T} = \frac{190 \cdot 0,5}{125} = 0,76, \quad x_B' = 0,24$$

ESERCIZIO:



$$\begin{cases} \Delta H_c^{\circ} = -673 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \\ \Delta H_f^{\circ}(CO_2) = -94,05 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \quad \Delta H_f^{\circ}(C_6H_{12}O_6) ? \\ \Delta H_f^{\circ}(H_2O) = -57,80 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \end{cases}$$

$$\Delta H_c^{\circ} = 6 \underbrace{\Delta H_f^{\circ}(CO_2)}_{-94,05} + 6 \underbrace{\Delta H_f^{\circ}(H_2O)}_{-57,80} - \underbrace{\Delta H_f^{\circ}(C_6H_{12}O_6)}_{?} - 6 \Delta H_f^{\circ}(O_2)$$

$$\Delta H_f^{\circ}(C_6H_{12}O_6) = -2381 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$$

ESERCIZIO:

Una quantità pari a 81 gr di acqua viene mescolata con 24,9 gr di un liquido ignoto (i), che è immiscibile con l'acqua. Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua pura è 3,15kPa, che la tensione di vapore del liquido ignoto è 7,90kPa e che la tensione di vapore della miscela è 3,85kPa calcolare il peso molecolare del composto incognito (i).

Dati:

$$\begin{cases} 81 \text{ g } H_2O \\ 24,9 \text{ g } i \\ P_{H_2O}^{\circ} = 3,15 \text{ kPa} \\ P_i^{\circ} = 7,90 \text{ kPa} \\ P_T = 3,85 \text{ kPa} \end{cases} \quad P_T(i) ?$$

$$81 \text{ g } H_2O \Rightarrow \frac{81}{M(H_2O)} = 4,5 \text{ mole}$$

||
18

$$P_T = P_{H_2O} + P_I$$

$$\begin{aligned} P_T &= P_{H_2O}^{\circ} X_{H_2O} + P_i^{\circ} \underset{\text{3,85}}{\underset{\text{3,15}}{\underset{\text{7,90}}{(X_i)}}}^{(1-X_{H_2O})} \\ &\Rightarrow 3,85 = 3,15 X_{H_2O} + 7,90 (1 - X_{H_2O}) \\ &X_{H_2O} = 0,85 \end{aligned}$$

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{tot}}} \Rightarrow n_{\text{tot}} = \frac{n_{H_2O}}{X_{H_2O}} = \frac{4,5}{0,85} = 5,28$$

$$n_i = n_{\text{tot}} - n_{H_2O} = 5,28 - 4,5 = 0,78$$

$$\frac{24,9g_i}{n_i} = \frac{24,9}{0,78} = 31,92 = fM(i)$$

EQUILIBRIO CHIMICO:

Le reazioni dirette e le reazioni inverse sono caratterizzate dalle relative velocità di reazione V_{dir} e V_{inv} . Si stabilisce lo stato di equilibrio quando le due velocità sono uguali.

Reazione diretta (\bar{V}_{dir})



Reazione inversa (\bar{V}_{inv})

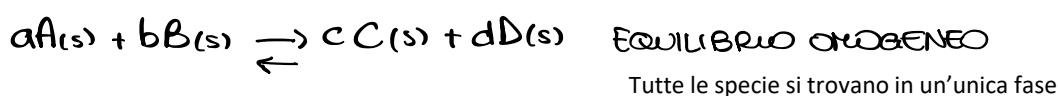
La velocità di reazione dipende dalla quantità dei reagenti (concentrazione), la velocità della reazione diretta è elevata perché ho grandi quantità di A e B, man mano che la reazione procede e A e B si consumano la velocità dir diminuisce, mentre la velocità della reazione inversa aumenta perché si formano C e D. Ad un certo punto viene raggiunto lo stato di equilibrio.

Lo stato di equilibrio che si raggiunge è uno stato di equilibrio dinamico, cioè se non variano temperatura e pressione la composizione del sistema non cambia.

$P = \text{cost}$ } la composizione del sistema non cambia
 $T = \text{cost}$ }

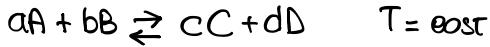
La quantità di A che si consuma nell'unità di tempo per effetto della reazione diretta è uguale alla quantità di A che si forma nell'unità di tempo per effetto della reazione inversa.

È sbagliato dire che arrivati all'equilibrio le reazioni si fermano, arrivati all'equilibrio le reazioni continuano ad avvenire ma con la stessa velocità e quindi la composizione del sistema non cambia.



LEGGE DI AZIONE E DI MASSA (LEGGE DI GULDBERG E WAAGE)

Abbiamo un sistema all'equilibrio a temperatura costante



$a = \text{attività}$

$$\frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b} = \text{cost} = K = \text{costante di equilibrio}$$

$$a = \text{attività}$$

$\frac{a_c \cdot a_d}{a_a^a \cdot a_b^b} = \text{cost} = K = \underline{\text{costante di equilibrio}}$

↓ ↓

grandezza grandezza
adiimensionale. adimensionale

Definizione di attività:

- gas A $a = \frac{P_A \text{ atm}}{P_A^0 \text{ atm}} = \frac{P_A}{1} \Rightarrow a = P_A$ (solo esce valore numerico)
No unità di misura
↳ pressione di A allo stato standard = 1

- Spaccio A in soluzione $a = \frac{[A] M}{[A]^0 M} = \frac{[A]}{1} \Rightarrow a = [A]$ = valore della concentrazione molare

- Solido puro } $a = 1$
liquido puro } $a = 1$

I liquidi e i solidi puri sono incomprensibili (il valore del volume non varia al variare della pressione) perché non cambia la densità, l'attività dipende dalla densità e quindi siccome la densità non cambia allora hanno attività unitaria.

$$aA(s) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g) \Rightarrow K = \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^b}$$

Attività = 1 (perché è un solido)

K_c = costante di equilibrio espressa in funzione della concentrazione

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_p = costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_x = costante di equilibrio espressa in funzione delle frazioni molari

$$K_x = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

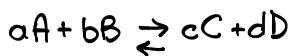
K_n = costante di equilibrio espressa in funzione del numero di moli

$$K_n = \frac{n_C^n n_D^d}{n_A^a n_B^b}$$

Se la reazione avviene senza variazione del numero di moli, le costanti di equilibrio coincidono:

$$K_C = K_n = K_p = K_x$$

Dimostrazione:



Verifichiamo $K_C = K_n$

$$K_C = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \cdot \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \left(\frac{1}{V}\right)^{c+d-a-b}$$

$$K_C = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{1}{V}\right)^\sigma = K_n \left(\frac{1}{V}\right)^\sigma$$

se $\sigma=0$ (cioè se non varia il numero di mol)

$$K_C = K_n$$

Verifichiamo $K_p = K_x$

$$K_p = \frac{x_c^c p_T^c \cdot x_d^d p_T^d}{x_a^a p_T^a \cdot x_b^b p_T^b} = \frac{x_c^c \cdot x_d^d}{x_a^a \cdot x_b^b} p_T^{c+d-a-b} = \frac{x_c^c x_d^d}{x_a^a x_b^b} p_T^\sigma$$

$$K_p = K_x p_T^\sigma$$

$$\text{se } \sigma=0 \Rightarrow K_p = K_x$$

Verifichiamo $K_p = K_C$

sappiamo che $PV=nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$, $\frac{n}{V} = []$ (concentrazione)

$$P = [] RT$$

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^\sigma$$

$$K_p = K_C (RT)^\sigma$$

$$\text{se } \sigma=0 \Rightarrow K_p = K_C$$

$$\text{quindi se } \sigma=0 \Rightarrow K_p = K_n = K_n - K_x$$

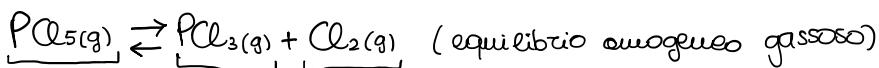
quindi se $\sigma=0 \Rightarrow K_p = K_c = K_n = K_x$

GRADO DI DISSOCIAZIONE:

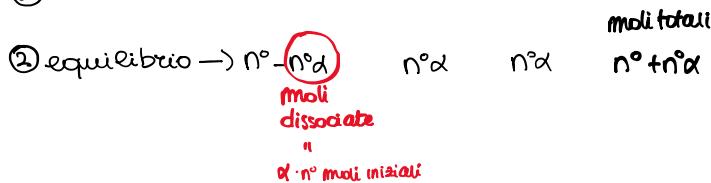
Viene definito con il rapporto tra numero di moli dissociate e numero di moli iniziali.

$$\alpha = \text{grado di dissociazione} = \frac{\text{nº moli dissociate}}{\text{nº moli iniziali}} = \frac{\text{nº}}{\text{nº}}$$

(d)



① inizio $\rightarrow n^o$



Il numero di moli cambia perché parto da una mole di PCl_5 e si formano una mole di PCl_3 e una mole di Cl_2 , quindi $K_p \neq K_c \neq K_n \neq K_x$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{X_{\text{PCl}_3} P_T \cdot X_{\text{Cl}_2} P_T}{X_{\text{PCl}_5} P_T} = \frac{\frac{n^o \alpha}{n^o(1-\alpha)} \cdot \frac{n^o \alpha}{n^o(1+\alpha)}}{\frac{n^o(1-\alpha)}{n^o(1+\alpha)}} \cdot P_T = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} \cdot P_T$$

$$= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n^o \alpha}{V} \cdot \frac{n^o \alpha}{V}}{\frac{n^o(1-\alpha)}{V}} = \frac{n^o \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \frac{1}{V} = C^o \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\frac{n^o}{V} = C^o$$

PRINCIPIO DI LE CHATELIER:

Se abbiamo un sistema all'equilibrio noi dall'esterno possiamo perturbare questo stato di equilibrio, il sistema reagisce in maniera tale da compensare questa perturbazione e quindi ripristinare un nuovo stato di equilibrio.

Per perturbare possiamo agire sulle moli (aggiungendole o sottraendole), possiamo agire sulla pressione, sul volume, sulla temperatura.

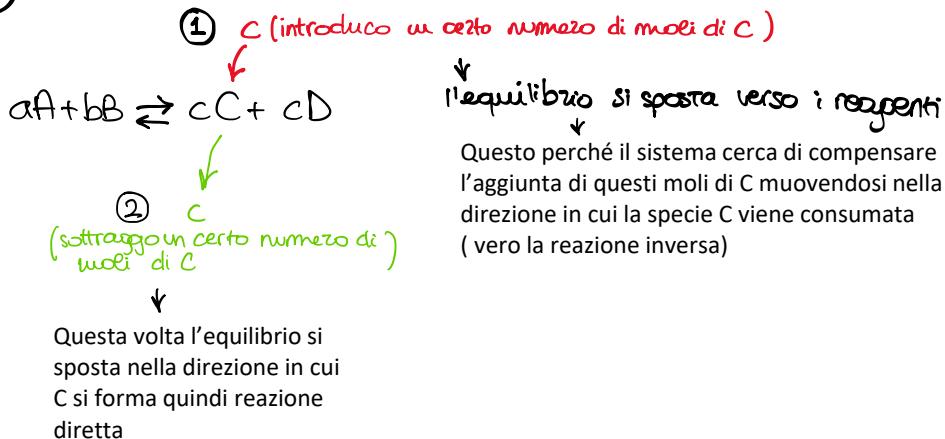
Se agiamo su numero di moli, pressione e volume modifichiamo lo stato di equilibrio ma non influenziamo la costante di equilibrio perché essa dipende dalla temperatura quindi se non varia la temperatura non varia la costante di equilibrio.

$n^o \text{ moli}$
 P
 V

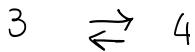
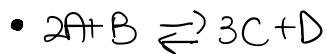
} K_{eq} non cambia

T \rightarrow *K_{eq} cambia*

(es.)

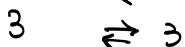
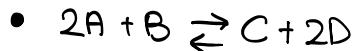


ESEMPI :

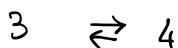
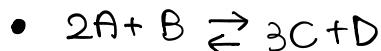


se modifico la pressione

La pressione è dovuta dagli urti delle particelle contro le pareti del recipiente, quindi dipende dalla concentrazione di particelle, più particelle ho maggiore sarà il numero di urti e quindi maggiore la pressione.



In questo caso la variazione di pressione non altera lo stato di equilibrio.



se modifico il volume:



Se il numero di mol non cambia la variazione di volume non altera lo stato di equilibrio

Se varia la TEMPERATURA la risposta del sistema dipende da ΔH

- Reazione diretta endotermica $\Delta H > 0 \rightarrow$ Cioè la reazione diretta per avvenire ha bisogno di calore.

$T \uparrow \longrightarrow$ favorita reazione diretta

$T \downarrow \longleftarrow$ favorita reazione inversa (esotermica)

- Reazione diretta esotermica $\Delta H < 0$

$T \uparrow \longleftarrow$ favorita reazione inversa

$T \downarrow \longrightarrow$ favorita reazione diretta (endotermica)

Lezione 15. 17-11-21

domenica 28 novembre 2021 13:15

LEGGE DI AZIONE E DI MASSA:

Dato un sistema in condizioni di equilibrio a temperatura costante

$$G = H - TS$$

↓ deavitiamo

$$dG = d\cancel{H} - TdS - SdT = d(E + PV) - TdS - SdT$$

\downarrow

$E + PV$

$$= \underbrace{dE + PdV + VdP}_{dQ} - TdS - SdT = dQ + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{In condizioni di reversibilità: } dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow TdS = dQ$$

$$dG = dQ + VdP - dQ - SdT \quad \text{se } T = \text{cost.} \rightarrow SdT = 0$$

$$dG = VdP$$

se facciamo riferimento ad una singola mole di gas ideale

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln(P)$$

integrandi fra lo stato standard con $P^{\circ} = 1 \text{ atm}$ e un generico stato standard con pressione P :

$$G = G^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} \quad \text{attività} = a$$

Energia libera allo stato standard.

$$G = G^{\circ} + RT \ln a$$

$$G_i = G_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

generica specie i

Consideriamo la generica reazione:



$$\Delta G = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b$$

$$\Delta G = c(G_c^{\circ} + RT \ln a_c) + d(G_d^{\circ} + RT \ln a_d) - a(G_a^{\circ} + RT \ln a_a) - b(G_b^{\circ} + RT \ln a_b)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b}}$$

All'equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b}$$

Se $T = \text{cost.} \Rightarrow \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \text{cost}$

$$\frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b} = \text{cost.} = K_{\text{equilibrio}}$$

Dipende dalla tempera, cioè varia al variare della temperatura

EQUAZIONE DI VAN'T HOFF:

variazione di entalpia standard

$$\log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{2,30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

costante universale dei gas

costanti di equilibrio
relative ad una certa
reazione, in funzione
della temperatura (T_1 e T_2)

$[T_2 > T_1]$, K_2 costante di eq. relativa a T_2
 $K_1 \quad // \quad // \quad T_2$

- Se $\Delta H_r^\circ > 0$ (reazione endotermica)

$$\frac{\Delta H^\circ}{2,30R} > 0 \quad \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0 \Rightarrow \log \frac{K_2}{K_1} > 0 \Rightarrow \underline{K_2 > K_1}$$

Vuol dire che aumentando la temperatura aumenta il valore della costante di equilibrio.

Se aumenta la costante di equilibrio vuol dire che è favorita la reazione diretta (cioè quella che porta alla formazione dei prodotti), aumenta la quantità di prodotti quindi aumenta l'attività.

- Se $\Delta H_r^\circ < 0$ (reazione esotermica)

$$\frac{\Delta H^\circ}{2,30R} < 0 \quad \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0 \Rightarrow \log \frac{K_2}{K_1} < 0 \Rightarrow \underline{K_2 < K_1}$$

All'aumentare della temperatura diminuisce la costante di equilibrio, è favorita la reazione inversa (cioè quella che fa consumare i prodotti)

DIMOSTRAZIONE formula:

$$\underbrace{\Delta G^\circ}_{= -RT \ln K} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{T\Delta S}{R} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_1: \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ T_2: \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{array} \right) \Theta$$

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)}$$

EQUAZIONE DI VANT'HOFF

QUOZIENTE DI REAzione:



all'equilibrio \Rightarrow

$$\frac{a_c^e a_d^d}{a_a^a a_b^b} = K$$

Q (in qualsiasi istante che non sia l'equilibrio)

Q = quoziente di reazione

$$Q = \frac{a_c^e a_d^d}{a_a^a a_b^b}$$

Q_c , Q_p , Q_x , Q_n (come per K)

pressioni parziali numero di mole
 ↓ ↓
 concentrazioni frazioni molaari

$$\left\{ \begin{array}{ll} Q = K & \text{equilibrio} \quad \frac{Q}{K} = 1 \\ Q < K & \xrightarrow{\text{diretta}} \quad \frac{Q}{K} < 1 \\ Q > K & \xleftarrow[\text{(verso delle reazioni)}]{\text{inversa}} \quad \frac{Q}{K} > 1 \end{array} \right.$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^e a_d^d}{a_a^a a_b^b} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{all'equilibrio} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \\ \text{nella all'equilibrio} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \end{array} \right.$$

$$(\text{uso all'equilibrio } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q)$$



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

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

$$\Delta G = 0 \Rightarrow RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right) = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{Q}{K} \right) = 0 \Rightarrow \frac{Q}{K} = 1$$

↓
equilibrio

$\Delta G < 0$ → reazione diretta

$\Delta G > 0$ ← reazione inversa

ESERCIZIO:

Alla temperatura di 900K la $K_p = 1,3$ della seguente reazione



Calcolare i grammi di CaO che si ottengono partendo da 10 gr di CaCO_3 e da 2 gr di CO_2 in un reattore del volume di 5 litri

Dati: $\begin{cases} T = 900 \text{ K} \\ K_p = 1,3 \\ 10 \text{ g CaCO}_3 \\ 2 \text{ g CO}_2 \\ V = 5 \text{ L} \end{cases}$

$g \text{ CaO} ?$

Si forma per effetto della reazione diretta →

$$\frac{10}{\rho M(\text{CaCO}_3)} = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ moli CaCO}_3$$

$$\frac{2}{\rho M(\text{CO}_2)} = \frac{2}{44} = 0,045 \text{ moli CO}_2$$

Situazione iniziale:	$\text{CaCO}_{3(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{CaO}_{(s)}$	$+ \text{CO}_{2(g)}$
	0,1			0,045
equilibrio :	$0,1 - x$	x	$0,045 + x$	moli tot = $0,045 + x$

La reazione bilanciata mi dice che da una mole di CaCO_3 si ferma una mole di CaO è una mole di CO_2

$$K_p = P_{CO_2} = n_{CO_2} \frac{RT}{V} = (0,045 + x) \frac{0,082 \cdot 900}{5}$$

" 1,3

$$\Rightarrow x = 0,043 \quad \text{verifica da fare:}$$

$$\downarrow \quad 0,043 < 0,1 \quad \text{OK!}$$

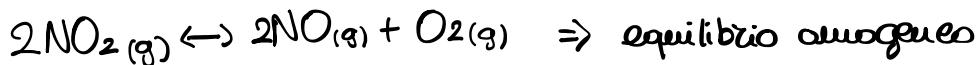
non può essere maggiore di 0,043
(il numero max di moli che si possono dissociare è 0,1)

$$\text{moli } CaO = 0,043$$

$$0,043 \cdot PM(CaO) = 0,043 \cdot 56 = 2,408 \text{ g } CaO$$

ESERCIZIO:

Una certa quantità di NO₂ contenuta in un recipiente del volume di 10 litri alla temperatura di 25 gradi centigradi esercita una pressione pari a 0,105 ATM. Il sistema viene portato alla temperatura di 494 gradi centigradi e si verifica la seguente reazione:



Raggiunto l'equilibrio la pressione totale risulta essere uguale a 0,36 atm. Calcolare la K_p della reazione.

Dati: V = 10 l

t = 25°C

P_{NO₂} = 0,105 atm

t = 494°C

P_T = 0,36 atm

K_p?

quindi devo calcolare K_p
(K_p ≠ K_n, K_x, K_c)



- Il numero di moli varia perché partiamo da 2 moli e si formano 2 moli di NO e 1 di O₂.

2 → 3

	2NO ₂	2NO	O ₂	moli tot.
• inizio	0,043	/	/	
• equilibrio	0,043 - 2x	2x	x	0,043 + x

$$PV = nRT \Rightarrow n_{NO_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,105 \cdot 10}{0,082 \cdot 298,15} = 0,043 \text{ moli iniziali NO}_2$$

$$T = 273,15 + 25 = 298,15 \text{ K}$$

$$T = 494 + 273,15 = 767,15 \text{ K}$$

$$n_{TOT} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10}{0,082 \cdot 767,15} = 0,057 \text{ moli tot. all'eq.}$$

$$0,043 + x = 0,057 \Rightarrow x = 0,014$$

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = \frac{x_{NO}^2 P_T^2 \cdot x_{O_2} P_T}{x_{NO_2}^2 P_T^2} = \frac{\left(\frac{0,028}{0,057}\right)^2 \left(\frac{0,04}{0,057}\right)}{\left(\frac{0,015}{0,057}\right)^2} 0,36 = 0,308$$

ESERCIZIO:

In un recipiente del volume di 1 litro alla temperatura di 700K è presente una miscela gassosa equimolare di H₂ e HI alla pressione totale di 4atm, in un secondo recipiente del volume di 3 litri alla stessa temperatura è presente I₂ alla pressione di 1atm. I due recipienti sono collegati mediante un rubinetto di volume trascurabile. Sapendo che a 700 K la K_p della reazione vale 75, calcolare la composizione della miscela finale in termini di frazioni molari.

Dati:	V = 1 l	V = 3 l	a 700 K $\rightarrow K_p = 75$
	T = 700 K	T = 700 K	
H ₂ HI		I ₂	equimolecole
P _T = 4 atm		P = 1 atm	↓ Stesso numero di molecole ↓ Stesso numero di moli



Abbiamo lo stesso numero di moli (da 2 moli si passa ad altre 2 moli):

$$K_p = K_n = k_c = K_x$$

• recipiente 1)

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{4 \cdot 1}{0,082 \cdot 700} = 0,07 \text{ moli tot.}$$

$$\text{moli } H_2 = \text{moli } HI = 0,035$$

• recipiente 2)

$$n_{I_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 3}{0,082 \cdot 700} = 0,052 \text{ moli } I_2$$

	H ₂ (g)	I ₂ (g)	2 HI(g)
Inizio	0,035	0,052	0,035

Inizio	0,035	0,052	0,035
eq.	0,035-x	0,052-x	0,035+2x

(0,035+x)
per la reazione inversa

$$K_p = 75 = K_n \Rightarrow Q_n = \frac{(0,035)^2}{(0,035)(0,052)} = 0,673$$

$Q_n < K_n \Rightarrow$ favorita la reazione diretta (\rightarrow)

Se avessimo avuto $Q_n > K_n$ sarebbe stata favorita la reazione inversa e quindi all'equilibrio avremmo avuto $0,035+x$

$$\frac{K_n}{75} = \frac{(0,035 + 2x)^2}{(0,035-x)(0,052-x)} \Rightarrow x = 0,032$$

$$\text{moli H}_2 = 0,035 - 0,032 = 3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{moli I}_2 = 0,052 - 0,032 = 0,02$$

$$\text{moli HI} = 0,035 + 0,064 = 0,099$$

$$\text{moli tot} = 0,122$$

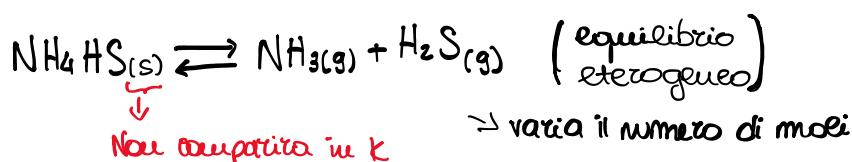
$$X_{H_2} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,122} = 2,46 \cdot 10^{-2}$$

$$X_{I_2} = \frac{0,02}{0,122} = 0,164$$

$$X_{HI} = \frac{0,099}{0,122} = 0,81$$

ESERCIZIO:

NH₄HS (idrogeno sulfuro di ammonio, solido) si decompone alla temperatura di 25 gradi centigradi secondo la seguente reazione:



Introducendo in un contenitore del volume di 2 litri (inizialmente vuoto) 7 grammi di NH₄HS si ottiene una pressione totale all'equilibrio pari a 0,660 atm. Calcolare la K_p è la K_c della reazione è calcolare i grammi di NH₄HS all'equilibrio.

Dati: $\left\{ \begin{array}{l} t = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K} \\ V = 2 \text{ L} \\ 7 \text{ g NH}_4\text{HS} \\ P_T = 0,660 \text{ atm (equilibrio)} \end{array} \right.$

$K_p?$ $K_c?$
g NH₄HS (eq)?

Dati: $\left\{ \begin{array}{l} t = 25^\circ C = 298,15 K \\ V = 2 L \\ ? g \text{ NH}_4\text{HS} \\ P_T = 0,660 \text{ atm (equilibrio)} \end{array} \right.$

K_p ? K_c ?
 $g \text{ NH}_4\text{HS (eq)}$?

$$\text{?g} \Rightarrow \frac{\text{?g}}{M(\text{NH}_4\text{HS})} = \frac{51}{51} = 0,14 \text{ moli NH}_4\text{HS}$$

	$\text{NH}_4\text{HS} \rightleftharpoons \text{NH}_3$	H_2S	moli tot.
misto	0,14	/	
eq.	$0,14 - x$	x	$2x$

*è solido
quindi non viene considerato*

$$PV = nRT \Rightarrow n_{\text{TOT}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,660 \cdot 2}{0,082 \cdot 298,15} = 0,054$$

$$0,054 = 2x \Rightarrow x = 0,027$$

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = (X_{\text{NH}_3} \cdot P_T) (X_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_T) = \left[\left(\frac{0,027}{0,054} \right) 0,660 \right]^2 = 0,109$$

$c+d-a-b = 1+1-0 = 2$
(il solido non viene considerato)

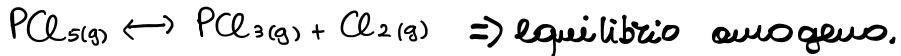
$$K_p = K_c (RT)^{\odot} \stackrel{\odot = c+d-a-b = 2}{=} \Rightarrow K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^2 = 0,109 \left(\frac{1}{0,082 \cdot 298,15} \right)^2 = 4,83 \cdot 10^{-6}$$

$$g \text{ NH}_4\text{HS} = (0,14 - 0,027) M(\text{NH}_4\text{HS}) = 0,113 \cdot 51 = 5,76 \text{ g di NH}_4\text{HS}$$

Lezione 16. 23-11-21

lunedì 6 dicembre 2021 11:46

ESERCIZIO:



$$K_p = 0,307 \quad \text{a } T = 300K$$

da una mole se ne formano 2 $\Rightarrow K_p \neq K_p \neq K_n \neq K_x$
 $1 \leftrightarrow 2$

In un recipiente inizialmente vuoto di volume 10 litri vengono inserite 0,20 moli di PCl5, 0,10 moli di PCl3 e 0,20 moli di Cl2. Si avrà consumo o formazione di PCl5? Quale sarà la composizione all'equilibrio della miscela gassosa?

Dobbiamo capire se è favorita la reazione diretta o la reazione inversa
 \Rightarrow confronto tra quoziente di reazione e costante di equilibrio

$$P = X_A \cancel{P_T} \xrightarrow{\text{Non nota}}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$Q_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\left(n_{PCl_3} \frac{RT}{V}\right) \left(n_{Cl_2} \frac{RT}{V}\right)}{\left(n_{PCl_5} \frac{RT}{V}\right)} = \frac{0,10 \cdot 0,20}{0,20} \cdot \frac{0,082 \cdot 300}{10} \\ = 0,246$$

$Q_p < K_p \Rightarrow$ favorita la reazione diretta \rightarrow

Questo vuol dire che PCl5 si consuma

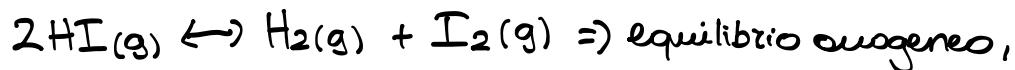
	$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$	
inizio	0,20	0,10
eq.	$0,20-x$	$0,10+x$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{(0,10+x)(0,20+x) \left(\frac{RT}{V}\right)^2}{(0,20-x) \cancel{\frac{RT}{V}}} = \frac{(0,10+x)(0,20+x)}{(0,20-x)} \cdot \frac{0,082 \cdot 300}{10}$$

$$\Rightarrow x = 1,13 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{PCl_3} = 0,109 \quad n_{PCl_5} = 0,111 \quad n_{Cl_2} = 0,21$$

ESERCIZIO:



$t = 500^\circ\text{C}$

stesso numero di moli

$$2 \rightleftharpoons 2 \Rightarrow k_p = k_x = k_n = k_c$$

Dopo aver riscaldato una certa quantità di HI in un recipiente del volume di 1 litro si osserva la seguente composizione all'equilibrio:

$$[\text{H}_2] = 0,42\text{M} \quad [\text{HI}] = 3,52\text{M} \quad [\text{I}_2] = 0,42\text{M}$$

Calcolare le concentrazioni delle tre specie presenti all'interno del recipiente all'equilibrio se si iniettano altre 0,5 moli di H₂.

Devo capire quale reazione è favorita:

sto aggiungendo un certo numero di moli ad una delle specie che prende parte all'equilibrio

\Rightarrow PRINCIPIO DI LE CHATELIER

L'equilibrio si sposta nella direzione in cui H₂ viene consumato.

\Rightarrow favorita la reazione inversa ←

$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	
eq 1. $3,52$	$0,42$
$+ 0,5$	$0,42$

$2\text{eq 2. } 3,52 + 2x$	$0,42 - x$	$0,42 - x$
----------------------------	------------	------------

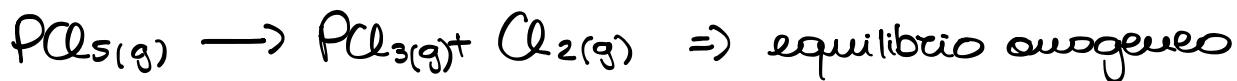
$$K_n = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = \frac{(0,42)(0,42)}{(3,52)^2} = 0,014$$

$$K_n = 0,014 = \frac{(0,42-x)(0,42-x)}{(3,52+2x)^2} \Rightarrow x = 0,15$$

$$[\text{H}_2] = 0,27\text{M}, \quad [\text{I}_2] = 0,27\text{M}, \quad [\text{HI}] = 3,82\text{M}$$

se il volume fosse stato $\neq 1$, dalle concentrazione dovrei ricavare le moli, oppure ricavare K_c

ESERCIZIO:



Varia il numero di mole $\Rightarrow 1 \leftrightarrow 2$

$$K_p \neq K_n \neq K_c \neq K_x$$

Alla temperatura di 300k in un recipiente vuoto del volume di 10 litri il PCl5 risulta essere dissociato per il 29,6% ($\alpha_1 = 0,296$), calcolare a quale valore bisognerebbe portare il volume del recipiente affinché il grado di dissociazione del PCl5 risultasse dimezzato. ($\alpha_2 = 0,148$)

Dati:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 300k \\ V = 10 \text{ litri} \\ \alpha_1 = 0,296 \leftarrow V_1 = 10 \text{ litri} \\ \alpha_2 = 0,148 \leftarrow V_2 ? \end{array} \right.$$

$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$				modi tot
inizio	n°			
eq.	$n^{\circ} - n^{\circ}\alpha$	$n^{\circ}\alpha$	$n^{\circ}\alpha$	$n^{\circ} + n^{\circ}\alpha$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n^{\circ}\alpha_1}{V_1} \cdot \frac{n^{\circ}\alpha_1}{V_1}}{\frac{n^{\circ}(1-\alpha_1)}{V_1}} = \frac{n^{\circ}\alpha_1^2}{1-\alpha_1}$$

non nota

non cambia
perché la temperatura non cambia

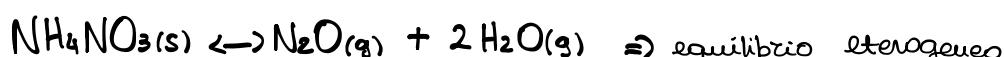
$$K_c = \frac{n^{\circ}\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \cdot \frac{1}{V_2} \Rightarrow \frac{n^{\circ}\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \cdot \frac{1}{V_2} = \frac{n^{\circ}\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \cdot \frac{1}{V_1}$$

cioè siamo solo

$$\Rightarrow V_2 = 2,17 \text{ litri}$$

ESERCIZIO:

Una quantità pari a 19,2 gr di NH4NO3 (nitrato di ammonio, solido) viene introdotto in un recipiente inizialmente vuoto e quindi scaldato fino alla temperatura di 500k. Si ha una reazione di decomposizione:



Varia il numero di mole $1 \leftrightarrow 3 \Rightarrow K_p \neq K_n \neq K_c \neq K_x$

Si misura una pressione totale all'equilibrio pari a 1,48 Atm, il tutto in un volume di 10 litri. Calcolare il grado di dissociazione di NH₄NO₃, la K_p e poi calcolare il grado di dissociazione di NH₄NO₃ e la pressione totale se il volume viene portato a 22 litri alla stessa temperatura.

Dati: $\left\{ \begin{array}{l} 19,2 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ T = 500 \text{ K} \\ P_T = 1,48 \text{ atm} \\ V = 10 \text{ litri} \\ V = 22 \text{ l} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \alpha(\text{NH}_4\text{NO}_3) ? \\ K_p ? \\ \alpha(\text{NH}_4\text{NO}_3) ? \\ P_T ? \end{array} \right.$

$$19,2 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \frac{19,2}{\text{M}(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = 0,24 \text{ moli di NH}_4\text{NO}_3$$

	NH ₄ NO ₃	\leftrightarrow	N ₂ O	+	2 H ₂ O	moli tot.
inizio	0,24		-		-	
eq.	0,24 - x		x		2x	3x

$$n_{\text{tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,48 \cdot 10}{0,082 \cdot 500} = 0,36$$

$$3x = 0,36 \Rightarrow x = 0,12$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{moli dissociate}}}{n_{\text{moli iniziali}}} = \frac{0,12}{0,24} = 0,5 \text{ (50%.)}$$

$$K_p = \frac{P_{N_2O} \cdot P_{H_2O}^2}{1} = X_{N_2O} P_T \cdot X_{H_2O}^2 P_T^2 = \frac{0,12}{0,36} \cdot 1,48 \cdot \left(\frac{0,24}{0,36}\right)^2 \cdot (1,48)^2 = 0,48$$

rimane costante
perché T è costante

$$K_p = P_{N_2O} P_{H_2O}^2 = \frac{n_{N_2O}}{x} \frac{RT}{V} \left(\frac{n_{H_2O}}{2x} \frac{RT}{V} \right)^2 = x (2x)^2 \left(\frac{RT}{V} \right)^3 = 4x^3 \frac{0,082 \cdot 500}{22}$$

$\Rightarrow x = 0,265 \Rightarrow$ ha un valore più grande del numero di moli iniziale !!!
(0,24)

\Rightarrow al massimo x può valere 0,24

$$x = 0,24 \Rightarrow \alpha(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0,24}{0,24} = 1 \text{ (100%.)}$$