

TERMOCHIMICA ed EQUILIBRI DI FASE

1) In un recipiente adiabatico, inizialmente a $T = 298 \text{ K}$, avviene la combustione completa di una mole di idrogeno con aria in quantità stechiometrica. La reazione avviene alla pressione costante di 1 atmosfera. Sulla base dei seguenti dati termodinamici stimare la temperatura raggiunta dalla miscela dei prodotti della combustione. [N.B. non tutti i dati sono necessari per la risoluzione dell'esercizio].

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	0	0	-242	0
$C_p/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	28.8	29.4	33.6	29.1

2) Idrogeno e ossigeno vengono mescolati in rapporto stechiometrico (a $T = 298 \text{ K}$) in un recipiente a $P =$ costante e fatti reagire. Valuta se il calore prodotto nella reazione è sufficiente a produrre la completa vaporizzazione dell'acqua prodotta, assumendo che si abbiano perdite di calore pari al 50%. $C_{p\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = 75.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta H_v^\circ = 41.1 \text{ kJmol}^{-1}$

3) Calcola la tensione di vapore di una soluzione acquosa di NaCl 10 % p/p sapendo che $\Delta H_v^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 41.1 \text{ kJmol}^{-1}$ e assumendo che in questa regione di composizione valga la legge di Raoult e che la tensione di vapore di NaCl sia trascurabile. È importante considerare la dissociazione del sale nel calcolo?

4) Sulla base dei dati in tabella, determina le coordinate del punto triplo del silicio.

$\Delta H_v^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	$T_{\text{fusione}}/\text{K}$ (a 1 atm)	$T_{\text{ebollizione}}/\text{K}$ (a 1 atm)
300	1680	2630

5) Uno dei principali fattori responsabili dell'erosione delle rocce è la pressione sviluppata dal congelamento dell'acqua intrappolata nelle fessure. Stima la pressione massima esercitata dall'acqua che congela in una fredda notte invernale ($T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$). Le densità dell'acqua e del ghiaccio a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ sono 1.0 gcm^{-3} e 0.9 gcm^{-3} e l'entalpia di fusione dell'acqua è 6.007 KJ/mol .

6) Un becher contenente una soluzione acquosa di NaCl viene racchiuso in un contenitore a tenuta, sigillato e termostato alla temperatura T . Nel contenitore viene fatto il vuoto e successivamente si attende che la fase liquida si equilibri con la sua fase vapore. Sulla base dei dati a disposizione, puoi stabilire se è possibile, nelle condizioni suddette, osservare la formazione di condensa sulle pareti?

7) Calcola il calore necessario a portare all'ebollizione ed evaporare completamente, alla pressione di 1 atm, 3 kg di acqua distillata che inizialmente si trovano a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sapendo che l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua è di 41.1 kJ/mol , che il calore specifico dell'acqua è $1 \text{ cal/K}\cdot\text{g}$ e che vi siano perdite termiche del 50%.

8) Due becker, contenenti due soluzioni acquose di differente concentrazione di un sale non volatile, vengono racchiusi in un contenitore a tenuta dal quale viene poi eliminata l'aria. Sulla base delle proprietà delle soluzioni, stabilisci se il sistema è in equilibrio, ovvero descrivi come esso evolverà per raggiungere l'equilibrio.

9) Sulla base dei seguenti dati termodinamici, stabilisci se è possibile sublimare un campione di metano (CH_4) solido alla pressione di 0.01 atm. Puoi assumere che (1) le entalpie siano indipendenti dalla temperatura e (2) che l'effetto della pressione sulla temperatura di fusione del metano sia trascurabile.

	CH_4
$\Delta H_v^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	8.2
T_{eb}/K	111.7

$T_{\text{fus}} / \text{K}$	90.7
-----------------------------	------

10) Calcolare la pressione di equilibrio e la composizione della fase vapore in equilibrio con una miscela di acqua e acqua ossigenata in rapporto molare 0.8/0.2 alla temperatura di 360 K. Per la risoluzione del problema, utilizzate i seguenti dati termodinamici (le entalpie possono essere ritenute indipendenti dalla temperatura) e ritenete valida la legge di Raoult.

	H ₂ O ₂	H ₂ O
$\Delta H^\circ_{\text{vap}}/\text{kJmol}^{-1}$	43.1	41.1
T_{eb}/K	423	373

11) La pressione della fase vapore in equilibrio con una soluzione acquosa di un sale di composizione $x_{\text{sale}} = 0.2$ è pari a 1189 Pa (alla temperatura di 20 °C). Calcola il coefficiente di attività dell'acqua nella soluzione e, sulla base del valore ottenuto, stabilisci se le interazioni tra acqua e sale, responsabili delle deviazioni dall'idealità, sono di tipo attrattivo o repulsivo. Considera l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua ($\Delta H^\circ_{\text{e}} = 41.1 \text{ kJmol}^{-1}$ a 373 K) indipendente dalla temperatura e trascurabile la tensione di vapore del sale.

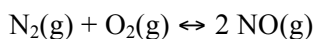
12) Qual è la temperatura di equilibrio che si raggiunge quando, in una vasca isolata termicamente aperta all'aria e contenente 10 kg di H₂O (l) a 25 °C, viene immerso 1 kg di ghiaccio a 0 °C? Utilizzare i seguenti dati termodinamici: $\Delta H^\circ_{\text{fusione}}(\text{H}_2\text{O}), 273 \text{ K} = 6.02 \text{ kJmol}^{-1}$ $C_{\text{pH}_2\text{O}}(\text{l}) = 75.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (indipendente dalla temperatura)

13) In un recipiente adiabatico avviene la combustione completa di una mole di idrogeno con ossigeno in quantità stechiometrica. I reagenti si trovano inizialmente alla temperatura di 25 °C e la reazione avviene alla pressione costante di 1 atmosfera. Il calore prodotto nella combustione provoca inoltre la completa evaporazione di una mole di acqua liquida inizialmente presente nel recipiente. Sulla base dei seguenti dati termodinamici stimare la temperatura raggiunta dalla miscela dei prodotti della combustione.

	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	H ₂ O (l)
$\Delta H^\circ_f/\text{kJmol}^{-1}$	0	0	-242	-286
$C_p/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	28.8	29.4	33.6	75.3

EQUILIBRIO CHIMICO

1) Calcola la composizione di equilibrio di una miscela gassosa, contenuta in un recipiente a pressione costante e $T = 2300 \text{ K}$, e sede della reazione

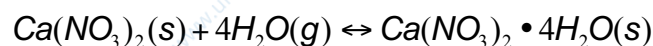


e in cui inizialmente erano stati introdotti: 5.0 g di N₂ e 2.0 g di O₂.

Utilizza i dati termodinamici forniti, considerando l'entalpia indipendente dalla temperatura.

	NO(g)
$\Delta H^\circ_f/\text{kJmol}^{-1}$	90.4
$\Delta G^\circ_f/\text{kJmol}^{-1}$	86.7

2) In un pallone avente un volume di 1000 ml vengono introdotti 3.0 g di Ca(NO₃)₂ (s) e viene fatto il vuoto. Nel pallone, termostato a 100 °C, vengono poi introdotte progressivamente e lentamente $n = 0.15$ moli di H₂O(g). In tali condizioni si può instaurare il seguente equilibrio di idratazione

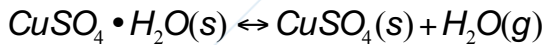


diagrammare la variazione di pressione all'interno del pallone man mano che viene aggiunto vapore acqueo;

Utilizzare i seguenti dati termodinamici (a 298 K), ritenendo le entalpie indipendenti dalla temperatura.

	Ca(NO ₃) ₂ (s)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O(s)	H ₂ O (g)
ΔH° _f /kJmol ⁻¹	-937	-2132	-242
ΔG° _f /kJmol ⁻¹	-742	-1701	-229

3) Un recipiente contenente CuSO₄·H₂O (s) e in cui è stato fatto il vuoto, viene termostato a 200 °C. In tali condizioni si può instaurare il seguente equilibrio di disidratazione

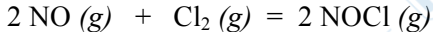


Sulla base dei seguenti dati termodinamici (a 298 K), e ritenendo le entalpie indipendenti dalla temperatura, calcolare la pressione di equilibrio raggiunta all'interno del recipiente.

Stabilire inoltre se, nelle suddette condizioni, è possibile osservare la formazione di condensa sulle pareti interne del recipiente (l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua è 41.1 kJ/mol).

	CuSO ₄ (s)	CuSO ₄ ·H ₂ O(s)	H ₂ O (g)
ΔH° _f /kJmol ⁻¹	-770	-1084	-242
ΔG° _f /kJmol ⁻¹	-662	-917	-229

4) Un recipiente contenente NO e Cl₂ viene termostato a 500 K e in esso avviene la seguente reazione



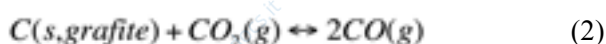
Una volta raggiunto l'equilibrio si misurano le seguenti pressioni parziali: 0.095 atm per NO, 0.171 atm per Cl₂, e 0.28 atm per NOCl.

Calcolare il valore di K_p e di ΔG° (a 500 K) per la suddetta reazione. Calcolare inoltre la varianza del sistema.

5) In un recipiente a tenuta vengono introdotti Al₂O₃(s) e C(s, grafite) e, una volta sigillato, viene fatto il vuoto. Il recipiente viene poi riscaldato. Utilizzando i seguenti dati termodinamici (a 298 K), stabilisci se, a temperature inferiori alla temperatura di ebollizione dell'alluminio (2740 K), il carbonio è in grado di ridurre l'ossido ad alluminio metallico.

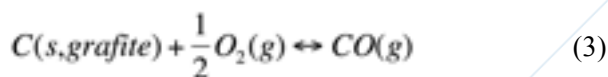
	Al ₂ O ₃ (s)	C(s, grafite)	CO ₂ (g)	Al(s)
S°/JK ⁻¹ mol ⁻¹	51.0	5.7	214	28.3
ΔG° _f /kJmol ⁻¹	-1576	0	-395	0
C _p /JK ⁻¹ mol ⁻¹	79.0	8.6	37.1	24.3

6) Il valore della costante termodinamica di equilibrio per le reazioni



a T = 1200 K è 1.4 e 63 rispettivamente.

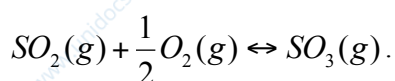
Calcolare il valore della costante termodinamica di equilibrio (a 1200 K) della reazione (3)



conoscendo i seguenti dati termodinamici (relativi a $T = 298 \text{ K}$).

	H ₂ O (g)	O ₂ (g)	H ₂ (g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	-54.64	0	0
$\Delta G_f^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	-57.80	0	0
$C_p / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	9.10	7.81	7.09

7) Una miscela di 0.2 moli di SO₂(g) e 0.8 moli di O₂(g) viene mantenuta alla pressione costante di 1 atm e a 900 K. In tali condizioni, avviene la reazione



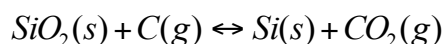
Conoscendo i seguenti dati termodinamici (relativi a 298 K), indicare quale tra le seguenti soluzioni rappresenta il numero di moli di SO₃ presenti all'equilibrio a 900 K:

- a) 0.167
- b) 1.67
- c) 0.017

	SO ₃ (g)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	-94.45	-70.96	0
$S^\circ / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	61.24	59.40	49.00
$C_p / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\alpha = 6.08$ $\beta = 23.54 \times 10^{-3}$ $\gamma = -9.69 \times 10^{-6}$	$\alpha = 8.12$ $\beta = 6.82 \times 10^{-3}$ $\gamma = -2.10 \times 10^{-6}$	$\alpha = 6.26$ $\beta = 2.75 \times 10^{-3}$ $\gamma = -0.77 \times 10^{-6}$

8) In un reattore per la produzione di nanotubi di carbonio, un campione di grafite viene vaporizzato mediante un raggio laser e i vapori di carbonio ad elevata temperatura (1000 K) vengono condensati su un opportuno substrato dopo aver attraversato un tubo di quarzo. Dopo alcuni cicli di produzione, la parete interna del tubo diventa scura e infine si spezza.

Sulla base dei dati termodinamici seguenti (riferiti a $T = 298 \text{ K}$), verificare l'ipotesi che l'inconveniente osservato possa essere imputato alla reazione di conversione del quarzo (SiO₂) in silicio metallico che avverrebbe sulla superficie interna del tubo:

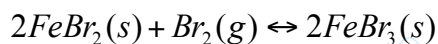


	SiO ₂ (s)	C(g)	CO ₂ (g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-859	715	-394
$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-805	673	-395

9) La pressione di equilibrio in un pallone contenente FeBr₂(s) e Br₂(g) varia con la temperatura (tra 333 e 411 K) secondo la seguente legge (sperimentale):

$$\ln P = 21.06 - \frac{8637.7}{T}$$

Nelle condizioni sperimentali adottate, si instaura il seguente equilibrio



e non si forma $\text{Br}_2(l)$. Calcolare l'entalpia standard della reazione (relativo al suddetto intervallo di temperatura).

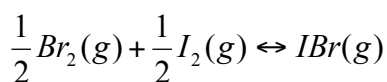
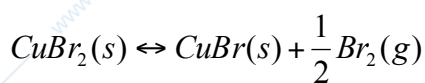
10) In un recipiente a tenuta vengono introdotti $\text{PbO}(s)$ e $\text{C}(s, \text{grafite})$ e, una volta sigillato, in esso viene fatto il vuoto. Il recipiente viene poi riscaldato fino a 500 K. Utilizzando i seguenti dati termodinamici (a 298 K), ritenendo le entropie indipendenti dalla temperatura, stabilire se in tali condizioni il carbonio è in grado di ridurre il PbO a Pb e quale sarà in tal caso il prodotto di ossidazione del carbonio che si forma in prevalenza (CO oppure CO_2).

Calcolare la varianza del sistema all'equilibrio nell'ipotesi in cui, oltre ai suddetti equilibri si instauri anche l'equilibrio tra CO e CO_2 e dire se, sulla base dei dati forniti, è possibile calcolare la composizione del sistema all'equilibrio (NB: a questa temperatura Pb è solido, poiché la sua temperatura di fusione è 600 K. Può essere inoltre ritenuta trascurabile la sublimazione delle fasi solide)

	$\text{PbO}(s)$	$\text{C}(s, \text{grafite})$	$\text{CO}(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{Pb}(s)$
$S^\circ/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	69.4	5.7	198	214	64.9
$\Delta G_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	-188	0	-137	-395	0

11) In un pallone avente un volume di 500 ml vengono introdotti un eccesso di $\text{CuBr}_2(s)$ e 1.5×10^{-3} moli di $\text{I}_2(g)$. Il pallone viene quindi termostato a 150 °C. All'equilibrio, la pressione all'interno del pallone è di 0.154 atm.

In queste condizioni, si instaurano i seguenti equilibri



e non è presente $\text{I}_2(s)$.

a) Calcolare la varianza del sistema, indicando le relazioni tra le variabili. Come cambia la varianza se è presente anche $\text{I}_2(s)$?

b) Calcolare la quantità di $\text{IBr}(g)$ presente all'equilibrio in moli% della miscela gassosa.

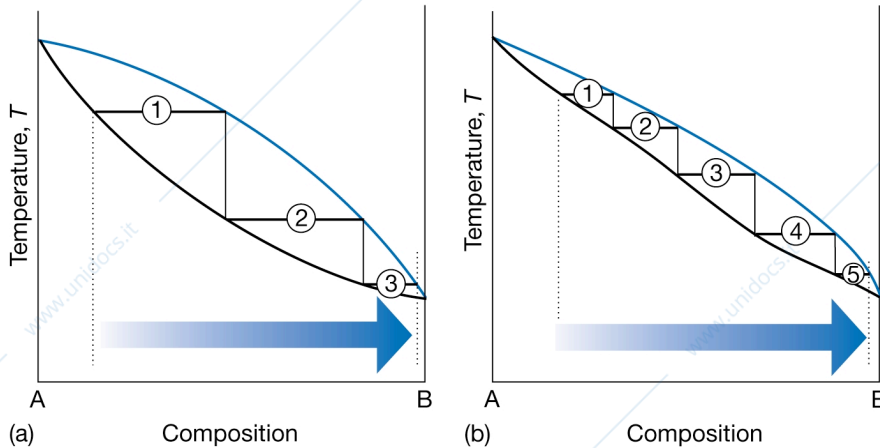
Utilizzare i seguenti dati termodinamici:

	$\text{CuBr}_2(s)$	$\text{CuBr}(s)$	$\text{Br}_2(g)$
--	--------------------	------------------	------------------

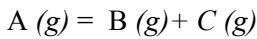
$\Delta H^\circ_f/\text{kcalmol}^{-1}$	-31.1	-25.1	7.34
$S^\circ/\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	34.1	21.9	58.64
$C_p(298-473\text{ K})/\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	19.80	14.00	8.74

DIAGRAMMI DI STATO E REGOLA DELLE FASI

1) Illustra in breve il processo descritto nei seguenti diagrammi e la differenza tra i casi (a) e (b).



2) Un recipiente contiene un'unica specie A, presente soltanto in fase gassosa. Si tratta ovviamente di un sistema bivalente ($N = 1, F = 1$). In opportune condizioni sperimentali, tale specie si degrada parzialmente formando i due prodotti B e C, anch'essi presenti solo in fase gassosa:



Spiegare perché, anche in tale caso, la varianza del sistema è 2.