

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2164A**

**ANNO: 2017**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Partiti Sofia**

**MATERIA: Termodinamica per l'ingegneria chimica -  
Eserc+temi d'esame - Prof Banchemo - Vanni**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Cognome e Nome:

## Termodinamica per l'ingegneria chimica e dei materiali Termodinamica applicata e trasmissione del calore

esame del 26.06.2014

Il testo deve essere restituito insieme al compito anche in caso di ritiro.

La mancata restituzione comporterà la penalizzazione di un punto sugli scritti successivi.

### Esercizio 1

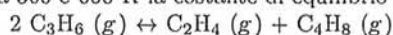
Che quantità di calore bisogna fornire per trasformare 25 g di ghiaccio a  $-10^{\circ}\text{C}$  in acqua liquida a  $20^{\circ}\text{C}$  alla pressione costante di 1.013 bar? Nel campo di temperatura considerato le densità sono  $0.917\text{ g/cm}^3$  per il ghiaccio e  $1.000\text{ g/cm}^3$  per l'acqua liquida. I calori specifici sono  $4.19\text{ J/(g K)}$  per l'acqua liquida e  $2.11\text{ J/(g K)}$  per il ghiaccio. Il calore di fusione del ghiaccio è  $333.6\text{ J/g}$ . Trovare anche la corrispondente variazione di entropia.

### Esercizio 2

Sotto quali condizioni il calore  $q$  fornito al sistema durante una trasformazione è pari alla variazione di energia interna  $\Delta U$  del sistema stesso? Giustificare la risposta.

### Esercizio 3

Fra 300 e 600 K la costante di equilibrio della reazione



è valutabile dalla espressione:  $\ln K^0 = -1.04 - \frac{1088}{T} + \frac{1.51 \cdot 10^6}{T^2}$ , dove  $T$  deve essere espresso in K. Calcolare entalpia e entropia di reazione standard alla temperatura di 400 K. [  $R = 8.314\text{ J/mol K}$  ]

### Esercizio 4

Ricavare l'equazione di Clapeyron.

### Esercizio 5

A  $100^{\circ}\text{C}$  le tensioni di vapore di esano e ottano sono rispettivamente di 1840 e 358 torr. Una miscela liquida di questi due composti ha una tensione di vapore pari a 670 torr (sempre a  $100^{\circ}\text{C}$ ). Trovare la composizione del liquido e del vapore assumendo un comportamento ideale per entrambe le soluzioni.

### Esercizio 6

Una turbina a vapore adiabatica espande del vapore da  $500^{\circ}\text{C}$ , 35 bar a  $200^{\circ}\text{C}$ , 3 bar. Sapendo che la turbina produce 750 kW, determinare la portata di vapore attraverso la turbina (condizioni stazionarie).

A seguito di una rottura nella coibentazione termica della turbina si viene ad avere una perdita di calore di 160 kJ per kg di vapore in turbina e le condizioni di uscita del vapore diventano  $150^{\circ}\text{C}$ , 3 bar. Valutare la diminuzione della potenza elettrica generata, a parità di condizioni di ingresso e di portata di vapore.

— Allegato: tabelle vapore d'acqua —

8

Cognome e Nome:

## Termodinamica per l'ingegneria chimica e dei materiali Termodinamica applicata e trasmissione del calore

esame del 26.06.2014

Il testo deve essere restituito insieme al compito anche in caso di ritiro.

La mancata restituzione comporterà la penalizzazione di un punto sugli scritti successivi.

### Esercizio 1

A  $0^\circ\text{C}$  e 1.013 bar il volume molare dell'acqua liquida è  $18.02\text{ cm}^3/\text{mol}$  e quello del ghiaccio  $19.64\text{ cm}^3/\text{mol}$ . Di quanto varierà il punto di fusione se la pressione subisce un aumento di 100 bar? Il calore di fusione del ghiaccio a  $0^\circ\text{C}$  e 1.013 bar è  $79.69\text{ cal/g}$ . [  $1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$ ;  $1\text{ bar} = 100000\text{ Pa}$ ;  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{ g/mol}$  ]

### Esercizio 2

Quale funzione di stato resta costante nell'esperienza di Joule? e in quella di Joule-Thomson. Spiegarne la ragione.

### Esercizio 3

La costante di equilibrio per l'isomerizzazione seguente:

cicloesano  $\leftrightarrow$  metil-ciclopentano

può essere espressa dalla equazione:  $\ln K^0 = 4.814 - \frac{2059}{T}$ , con  $T$  in K. Valutare  $\Delta_r H^0$  e  $\Delta_r S^0$  alla temperatura di 400 K. [  $R = 8.314\text{ J/mol K}$  ]

### Esercizio 4

Ricavare la legge di Raoult dalla condizione generale di equilibrio di fase

### Esercizio 5

1 kg di metano, inizialmente a 4 bar e 160 K, contenuto in un recipiente chiuso e indeformabile, viene riscaldato finché la sua pressione raddoppia. Calcolare la quantità di calore fornita e la temperatura finale del sistema.

— Allegato: diagramma pressione-entalpia del metano —

### Esercizio 6

Una apparecchiatura operante in condizioni stazionarie esegue una laminazione ed un successivo riscaldamento di una corrente di metano, in modo da portarlo dalle condizioni di ingresso di 40 bar e  $20^\circ\text{C}$  alla situazione di uscita di 15 bar e  $100^\circ\text{C}$ . La portata pari a  $0.25\text{ kg/s}$ . Calcolare la potenza termica richiesta.

— Allegato: diagramma pressione-entalpia del metano —

## Esercitazione

Studiare la riduzione degli ossidi di ferro mediante miscele di ossido di carbonio e anidride carbonica alla pressione di 1 bar, determinando i campi di stabilità delle varie fasi solide al variare della composizione della miscela gassosa e della temperatura. La fase gassosa può essere assunta come ideale. Le reazioni che possono avvenire sono:

- (1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$  Riduzione di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a wustite
- (2)  $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$  Riduzione della wustite a ferro
- (3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$  Riduzione di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a ferro

	$\frac{\Delta_f H_{298}^0}{\text{kJ}} \frac{1}{\text{mol}}$	$\frac{S_{298}^0}{\text{J}} \frac{1}{\text{mol K}}$	$\frac{\tilde{C}_P^0}{\text{J}} \frac{1}{\text{mol K}}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-1117.2	146.47	$172.34 + 0.07878T - 4100600/T^2$
$\text{FeO}$	-270.5	56.18	$52.83 + 0.006246T - 318970/T^2$
$\text{Fe}$	0	27.21	$17.29 + 0.02671T$
$\text{CO}_2$	-393.70	213.74	$43.28 + 0.01147T - 818400/T^2$
$\text{CO}$	-110.58	198.08	$27.63 + 0.00502T$
$\text{O}_2$	0	205.11	$34.62 + 0.00108T - 785700/T^2$

Le entalpie di formazione e le entropie riportate in tabella sono date in condizioni standard (25 °C e 1 bar). Le espressioni per i calori specifici (in cui  $T$  deve essere espresso in kelvin) sono valide fra 298 e 1041 K con un errore massimo del 3%.

Nota: La wustite,  $\text{FeO}$ , è un ossido non stechiometrico a carenza di metallo. Siccome la sua composizione è leggermente variabile, le sue proprietà termodinamiche dipenderanno, oltre che da  $P$  e  $T$ , anche dal rapporto  $\text{Fe}/\text{O}$ . Si trascuri questo effetto e si consideri la composizione della wustite fissa a un particolare valore medio con rapporto  $\text{O}/\text{Fe}$  molto prossimo a 1, a cui sono riferiti anche tutti i dati del problema.

Cognome e Nome: **NISTICO LAURA**

8

**Termodinamica per l'ingegneria chimica e dei materiali**  
**Termodinamica applicata**

esame del 23.06.2015

Il testo deve essere restituito insieme al compito anche in caso di ritiro.  
 La mancata restituzione comporterà la penalizzazione di un punto sugli scritti successivi.

costanti:  $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$ ,  $F = 96487 \text{ C/mol}$   
 pesi atomici:  $C = 12.011$ ,  $H = 1.0079$ ,  $O = 15.9994$ ,  $Cl = 35.453$ ,  $Cu = 63.546$   
 conversioni:  $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$   
 riportare sempre le unità di misura per i risultati dei calcoli

✧ **Esercizio 1** ✕

Una sferetta di 0.1 kg di rame a  $100^\circ\text{C}$  viene immersa in 0.2 kg di acqua a  $10^\circ\text{C}$  e mantenuta alla pressione costante di 1 atm. Il processo viene condotto in un contenitore perfettamente isolato termicamente e di capacità termica trascurabile. Una volta che il processo ha raggiunto l'equilibrio, la temperatura comune a cui si sono portati acqua e rame è pari a  $18.8^\circ\text{C}$ . I calori specifici di rame e acqua possono essere ritenuti costanti con la temperatura. Sapendo che il  $C_p$  dell'acqua vale  $4184 \text{ J/kg }^\circ\text{C}$ , stimare il calore specifico molare a pressione costante del rame.

✧ **Esercizio 2**

Una mole di un gas ideale, inizialmente a 40 bar, compie una trasformazione adiabatica reversibile in un cilindro espandendosi da 1 a 10 L. Ricavare esplicitamente la relazione che lega pressione e volume per questo tipo di trasformazione e utilizzarla per valutare la pressione finale del sistema e il lavoro sviluppato. Se, invece di essere ideale, il gas seguisse l'equazione di stato di Clausius:  $P(V - b) = RT$  con  $b = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$ , come diventerebbe la relazione pressione-volume? Quali sarebbero in questo caso la pressione al termine della espansione e il lavoro sviluppato?

**Esercizio 3**

In base alla regola delle fasi determinare il grado di varianza di un sistema liquido-vapore costituito da una n-pentano, isopentano, neopentano. Queste tre sostanze sono in equilibrio chimico fra loro a seguito di reazioni di isomerizzazione. Sulla base del risultato ottenuto, suggerire una scelta appropriata (fra le diverse possibili) di variabili indipendenti per caratterizzare lo stato intensivo del sistema.

✧ **Esercizio 4** ✕

Alla pressione di 1 atm il sistema etilacetato-etanolo ha un azeotropo a  $71.8^\circ\text{C}$ . Determinare i coefficienti di attività delle due specie in queste condizioni, sapendo che le tensioni di vapore a  $71.8^\circ\text{C}$  sono 581 torr per l'etanolo e 631 torr per l'etilacetato. Il sistema è completamente ideale in fase gassosa. Si tratta di un azeotropo di massima o di minima temperatura? Giustificare la risposta.

✧ **Esercizio 5** ✕

Valutare la  $K^0$  a 350 K della reazione:  $2 \text{HCl}(g) \leftrightarrow \text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ . Sono noti:

	HCl(g)	H <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	
$\Delta_f H_{298}^\circ$	-92.307	+0.000	+0.000	(kJ/mol)
$\Delta_f G_{298}^\circ$	-95.299	+0.000	+0.000	(kJ/mol)
$C_p^\circ$	29.12	28.824	33.907	(J/(mol K))

I calori specifici possono essere ritenuti costanti con la temperatura.

✧ **Esercizio 6**

Una mole di  $\text{CaCO}_3$  (volume:  $35 \text{ cm}^3$ , trascurabile rispetto a quello del recipiente) viene chiusa in un cilindro indeformabile da 100 L nel quale è successivamente fatto il vuoto pneumatico. A che temperatura dovrà portare il cilindro perché il carbonato si converta completamente in ossido?

	CaCO <sub>3</sub> (s)	CaO(s)	CO <sub>2</sub> (g)	
$\Delta_f H_{298}^\circ$	-1206	-635	-393	(kJ/mol)
$\Delta_f G_{298}^\circ$	-1128	-604	-394	(kJ/mol)

Il calore di reazione può essere ritenuto costante con la temperatura. Il sistema è ideale.

Cognome e Nome: **MATERBA MANUELA**

**Termodinamica per l'ingegneria chimica e dei materiali**  
**Termodinamica applicata**

esame del 23.05.2015

Il testo deve essere restituito insieme al compito anche in caso di ritiro.  
 La mancata restituzione comporterà la penalizzazione di un punto sugli scritti successivi.

costanti:  $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$ ,  $F = 96487 \text{ C/mol}$   
 pesi atomici:  $C = 12.011$ ,  $H = 1.0079$ ,  $O = 15.9994$ ,  $Cl = 35.453$   
 conversioni:  $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$ ;  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$   
 riportare sempre le unità di misura per i risultati dei calcoli

**Esercizio 1**

Calcolare il lavoro di volume necessario per comprimere in maniera reversibile una mole di gas perfetto con  $C_p = 38 \text{ J/(mol K)}$  da  $(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$  a  $(300^\circ\text{C}, 10 \text{ bar})$  in un cilindro in cui scorre un pistone senza attrito. La trasformazione consiste in un riscaldamento isobaro seguito da una compressione isoterma.

**Esercizio 2**

Una soluzione acquosa di saccarosio ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) ha molalità pari a  $0.300 \text{ mol/kg}$  e molarità pari a  $0.282 \text{ mol/L}$  a  $20^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ bar}$ . In queste condizioni la densità dell'acqua pura è  $0.998 \text{ kg/L}$ . Determinare il coefficiente di attività dell'acqua sapendo che la soluzione ha una pressione osmotica di  $7.61 \text{ bar}$ . Ricavare esplicitamente la relazione che lega la pressione osmotica alla composizione.

**Esercizio 3**

Nel sistema liquido-liquido acqua-benzene a  $25^\circ\text{C}$  la frazione molare di benzene nelle due fasi liquide  $\alpha$  e  $\beta$  in equilibrio vale:  $x_1^\alpha = 0.000405$  e  $x_1^\beta = 0.99700$ . Stimare i coefficienti di attività nelle due fasi per l'acqua e per il benzene (tener conto che certi coefficienti possono essere approssimati a 1 sulla base della convenzione utilizzata per i sistemi liquido-liquido). Giustificare le eventuali approssimazioni adottate. Trovare inoltre la tensione di vapore di una soluzione satura di acqua in benzene a  $25^\circ\text{C}$ , sapendo che le tensioni di vapore dei componenti puri sono  $23.8 \text{ torr}$  per l'acqua e  $95.2 \text{ torr}$  per il benzene. Il sistema è completamente ideale in fase vapore. Perché si ha deviazione positiva dalla idealità?

**Esercizio 4**

L'energia libera di formazione in condizioni standard per l'ammoniacca a  $500 \text{ K}$  vale  $\Delta_f G_{500\text{K}}^\ominus = 4.83 \text{ kJ/mol}$ . A questa temperatura e a  $20 \text{ bar}$ , per una miscela formata da  $4 \text{ mol}$  di idrogeno,  $2$  di azoto e  $1$  di ammoniacca a  $500 \text{ K}$ , la reazione  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$  procede spontaneamente verso destra o verso sinistra?

**Esercizio 5**

La tensione di vapore dell'acqua a  $30^\circ\text{C}$  è  $4246 \text{ Pa}$ . Se  $0.3602 \text{ g}$  di acqua sono posti in un contenitore vuoto di  $15 \text{ L}$  mantenuto a  $30^\circ\text{C}$ , quali fasi saranno presenti all'equilibrio e quale sarà la massa di ogni fase?

**Esercizio 6**

La produzione di  $NO$  per ossidazione diretta dell'aria avviene spontaneamente a alta temperatura secondo la reazione:  $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2 NO(g)$ . Usando aria secca come alimentazione, determinare la frazione molare di  $NO$  in condizioni di equilibrio alla temperatura di  $1500 \text{ K}$ . Approssimativamente l'aria secca contiene il  $21\%$  molare di ossigeno e il  $79\%$  molare di azoto.

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$	
$\Delta_f H_{298}^\ominus$	0.00	0.00	90.25	(kJ/mol)
$S_{298}^\ominus$	191.61	205.14	210.76	(J/mol K)
$C_p^\ominus$	29.13	29.36	29.84	(J/mol K)

I calori specifici possono essere ritenuti costanti con la temperatura. Il sistema è ideale.

Cognome e Nome:

ALESSIA NATA

8

## Termodinamica per l'ingegneria chimica e dei materiali Termodinamica applicata

esame del 23.06.2015

Il testo deve essere restituito insieme al compito anche in caso di ritiro.  
La mancata restituzione comporterà la penalizzazione di un punto sugli scritti successivi.

costanti:  $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$ ,  $F = 96487 \text{ C/mol}$   
pesi atomici:  $C = 12,011$ ;  $H = 1,0079$ ;  $O = 15,9994$ ;  $Cl = 35,453$   
conversioni:  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$

allegato: tabella proprietà del liquido e del vapor saturo per l'acqua  
riportare sempre le unità di misura per i risultati dei calcoli

### Esercizio 1

Un gas segue l'equazione di stato di Van der Waals  $(p + a/\bar{V}^2)(\bar{V} - b) = RT$  con  $a = 8 \cdot 10^4 \text{ N m}^4 / \text{mol}^2$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$ . Calcolare il lavoro reversibile richiesto per portare  $10^{-3} \text{ mol}$  di questo gas da  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  alla temperatura costante di  $300 \text{ K}$ .

### Esercizio 2

A bassa temperatura il calore specifico a pressione costante per il rame è dato dalla espressione seguente:

$$\hat{C}_P = A - (T/\theta)^2,$$

dove  $A = 30,5 \text{ kJ/(kg K)}$ ,  $\theta = 348 \text{ K}$ . Valutare il calore da fornire per riscaldare  $100 \text{ g}$  di rame da  $4 \text{ K}$  a  $20 \text{ K}$  alla pressione atmosferica.

### Esercizio 3

Determinare la tensione di vapore di una soluzione acqua-saccarosio ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) al 2% in peso alla temperatura di  $110^\circ\text{C}$ , supponendo il sistema ideale.

### Esercizio 4

Il punto di fusione del naftalene ( $C_{10}H_8$ ) a  $1 \text{ bar}$  è  $80^\circ\text{C}$ . A questa temperatura il suo calore di fusione è  $147 \text{ J/g}$ . Stimare la solubilità del naftalene nel toluene ( $C_6H_5CH_3$ ) allo stato liquido a  $25^\circ\text{C}$ . La soluzione liquida delle due sostanze è ideale e non si formano soluzioni solide fra naftalene e toluene. Convieni procedere costruendo, almeno in parte, il diagramma di stato binario solido-liquido. Ricavare esplicitamente le relazioni utilizzate. Il calore specifico a pressione costante del naftalene è  $166 \text{ J/(mol K)}$  e non varia significativamente fra lo stato solido e lo stato liquido.

### Esercizio 5

Valutare la  $K^0$  a  $350 \text{ K}$  della reazione:  $2 \text{ HCl}(g) \leftrightarrow \text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ . Sono noti:

	HCl(g)	H <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	
$\Delta_f H_{298}^0$	-92.307	+0.000	+0.000	(kJ/mol)
$S_{298}^0$	186.908	130.684	223.066	(J/(mol K))
$C_{P,298}^0$	29.12	28.824	33.907	(J/(mol K))

I calori specifici possono essere ritenuti costanti con la temperatura.

### Esercizio 6

La pressione dell'aria diminuisce con la quota secondo la legge  $P = P_0 \exp(-Mgz/RT)$ , dove  $z$  è la quota,  $P_0$  la pressione al livello del mare ( $1 \text{ atm}$ ),  $T$  la temperatura ambiente ( $15^\circ\text{C}$ ),  $M$  la massa molare media dell'aria ( $29 \text{ g/mol}$ ),  $g$  l'accelerazione di gravità ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ). Un alpinista trova che la temperatura a cui bolle l'acqua nel suo fornellino è di  $90^\circ\text{C}$ . A che quota si trova?



$$\Delta E_{\text{ sistema (gas)}} + \Delta E_{\text{ ambiente ext (pistone)}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{ sistema}} = \int_{\Delta=0}^{\Delta} \delta - \ell \approx \Delta U_{\text{ sistema}}$$

$$\Delta E_{\text{ ambiente}} = \int_{\Delta=0}^{\Delta} \delta U + \int_{\Delta=0}^{\Delta} \delta K + \Delta E_{\text{ potenziale}} =$$

$$= F_{\text{ext}} \Delta h = M_2 g \Delta h = P_2 S \Delta h =$$

$$= P_2 \Delta V = P_2 (V_2 - V_1) =$$

$$= 0,630 \cdot 101325 \text{ Pa} (1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = 31,9 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{ sistema}} = -\Delta E_{\text{ ambiente}} = -31,9 \text{ J} = \Delta U_{\text{ sistema}}$$

$$\Rightarrow L_{\text{ in }} = 31,9 \text{ J}$$

(3)  $\hat{C}_p = \frac{7}{2} R \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} P_2$

$n = 5 \text{ mol}$

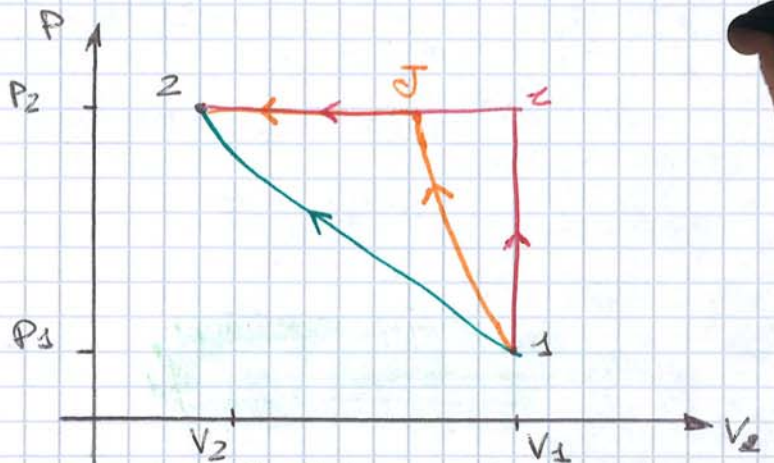
$P_1 = 0,2 \text{ atm}$

$T_1 = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$

$P_2 = 2 \text{ atm}$

$T_2 = 20^\circ \text{C}$

$\ell = ?$



$$PV = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}}{0,2 \text{ atm}} = 600,65 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}}{2 \text{ atm}} = 60,065 \text{ L}$$

ⓐ T costante

$$d\ell = PdV \Rightarrow \ell = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV =$$

$$= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 5 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K} \ln \frac{60,065 \text{ L}}{600,65 \text{ L}} = -28046 \text{ J}$$

$$dq - d\ell = \int_{\Delta=0}^{\Delta} \delta U \Rightarrow dq = d\ell \Rightarrow q = \ell = -28046 \text{ J}$$

J → Z isocora

$$e = P_2 (V_2 - V_1) = 2 \cdot 101325 \text{ Pa} (60,065 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 45,967 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = -11328,5 \text{ J}$$

$$q = \Delta H = n \tilde{C}_p (T_2 - T_1) = 5 \text{ mol} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 \text{ K}) = -39429 \text{ J}$$

$$e_{\text{Tot}} = e_{\text{adiabatica}} + e_{\text{isocora}} = -28164 \text{ J} - 11329 \text{ J} = -39493 \text{ J} \approx -39,5 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{Tot}} = q_{\text{adiabatica}} + q_{\text{isocora}} = -39429 \text{ J} \approx -39,5 \text{ kJ}$$

2

(1)

$$\tilde{C}_p = a + bT$$

$$a = 6,45 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$b = 0,00310 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

(a)

$$n = 2 \text{ mol}$$

$$T_1 = 270 \text{ C} = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 327 \text{ C} = 600 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} = P_1 = P_2$$

gas perfetto

$$q = ? \quad e = ? \quad \Delta U = ? \quad \Delta H = ?$$

$$PV = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 49,2 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 600 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 98,4 \text{ L}$$

$$e = P(V_2 - V_1) = 1 \cdot 101325 \text{ Pa} (65,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 49,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = 1661,73 \text{ J} = 397 \text{ cal}$$

isobara  $q = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT =$

$$= n \left[ aT + b \frac{T^2}{2} \right]_{T_1}^{T_2} = n \left( aT_2 + b \frac{T_2^2}{2} - aT_1 - b \frac{T_1^2}{2} \right) = 1467 \text{ cal}$$

$$q - e = \Delta U = 1467 \text{ cal} - 397 \text{ cal} = 1070 \text{ cal}$$



$\Delta U = 210 \text{ kJ}$   $\Delta H = ?$

$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

$n = 1,0 \text{ kmol} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ mol}$

$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ kg/kmol}$

$\rho_{\text{calc}} = 2710 \text{ kg/m}^3$

$\rho_{\text{arag}} = 2930 \text{ kg/m}^3$

$$V_c = V_{\text{calcite}} = \frac{m_{\text{calcite}}}{\rho_{\text{calcite}}} = \frac{n \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{calc}}} = \frac{1,0 \text{ kmol} \cdot 100,09 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{2710 \text{ kg/m}^3} = 0,0369 \text{ m}^3$$

$$V_f = V_{\text{aragonite}} = \frac{n M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{arag}}} = \frac{1,0 \text{ kmol} \cdot 100,09 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{2930 \text{ kg/m}^3} = 0,0342 \text{ m}^3$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = 210 \cdot 10^3 \text{ J} + 10^5 \text{ Pa} (0,0342 \text{ m}^3 - 0,0369 \text{ m}^3) = 209726 \text{ J} = 209,726 \text{ kJ}$$

**3** (1) gas ideale, espansione isoterma

$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G ?$

$P_1 = 1 \text{ atm}$

$V_1 = 1 \text{ l}$

$V_2 = 10 \text{ l}$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV_1}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1  $\begin{cases} T = 298 \text{ K} \\ P = 101325 \text{ Pa} \\ V = 1 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$

2  $\begin{cases} T = 298 \text{ K} \\ n = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ V = 10 \text{ l} \\ PV = nRT \Rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = 0,1 \text{ atm} \end{cases}$

$\Delta U = 0 (= c_v \Delta T)$   $\Delta H = 0 (= c_p \Delta T)$

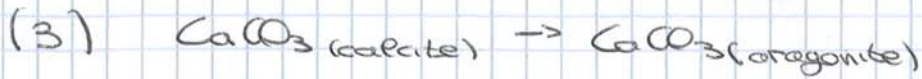
$dU = dq - de \Rightarrow dq = de = PdV$

$$q = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \ln 10$$

$= 234 \text{ J}$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_0^q dq_{rev} = \frac{q}{T} = \frac{234 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 0,783 \text{ J/K}$

$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = -298 \text{ K} \cdot 0,783 \text{ J/K} = -234 \text{ J}$



$\Delta U = 210 \text{ kJ}$   $\Delta H = ?$

$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$   
 $n = 1,0 \text{ kmol} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ mol}$   
 $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$   
 $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ kg/kmol}$   
 $\rho_{\text{calc}} = 2710 \text{ kg/m}^3$   
 $\rho_{\text{arag}} = 2930 \text{ kg/m}^3$

$V_c = V_{\text{calcite}} = \frac{n \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{calcite}}} = \frac{1,0 \text{ kmol} \cdot 100,09 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{2710 \text{ kg/m}^3} = 0,0369 \text{ m}^3$

$V_f = V_{\text{aragonite}} = \frac{n \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{arag}}} = \frac{1,0 \text{ kmol} \cdot 100,09 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{2930 \text{ kg/m}^3} = 0,0342 \text{ m}^3$

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = 210 \cdot 10^3 \text{ J} + 10^5 \text{ Pa} (0,0342 \text{ m}^3 - 0,0369 \text{ m}^3) = 209726 \text{ J} = 209,726 \text{ kJ}$

**3** (1) gas ideale, espansione isoterma

$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$   $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G ?$   
 $P_1 = 1 \text{ atm}$   
 $V_1 = 1 \text{ l}$   
 $V_2 = 10 \text{ l}$

$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV_1}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1  $\begin{cases} T = 298 \text{ K} \\ P = 101325 \text{ Pa} \\ V = 1 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$

2  $\begin{cases} T = 298 \text{ K} \\ n = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ V = 10 \text{ l} \\ PV = nRT \Rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = 0,1 \text{ atm} \end{cases}$

$\Delta U = 0 (= c_v \Delta T)$   $\Delta H = 0 (= c_p \Delta T)$

$dU = dq - de \Rightarrow dq = de = PdV$

$q = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 40,923 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \ln 10$

$= 234 \text{ J}$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_0^q dq_{rev} = \frac{Q}{T} = \frac{234 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 0,783 \text{ J/K}$

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -298 \text{ K} \cdot 0,783 \text{ J/K} = -234 \text{ J}$

$$z \begin{cases} P = 1,013 \text{ bar} \approx 0,1 \text{ MPa} \\ T = 125^\circ \text{C} \end{cases}$$

Dalla tabella delle proprietà del vapore surriscaldato per l'acqua a  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e  $T = 125^\circ \text{C}$

$$\begin{array}{ll} T_1 = 100^\circ \text{C} & \hat{V}_1 = 1,6958 \text{ m}^3/\text{kg} \\ T_2 = 150^\circ \text{C} & \hat{V}_2 = 1,9364 \text{ m}^3/\text{kg} \end{array}$$

$$y = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) + y_1 = \frac{1,9364 - 1,6958}{150 - 100} (x - 100) + 1,6958 =$$

$$= 4,812 \cdot 10^{-3} x + 1,2346$$

$$\Rightarrow \text{con } T_2 = 125^\circ \text{C} \quad \hat{V}_2 = 4,812 \cdot 10^{-3} (125) + 1,2346 = 1,817225 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\begin{array}{ll} T_1 = 100^\circ \text{C} & \hat{H}_1 = 2676,2 \text{ kJ/kg} \\ T_2 = 150^\circ \text{C} & \hat{H}_2 = 2776,4 \text{ kJ/kg} \end{array}$$

$$y = \frac{2776,4 - 2676,2}{150 - 100} (x - 100) + 2676,2 = 2,004 x + 2475,8$$

$$\Rightarrow \text{con } T_2 = 125^\circ \text{C} \quad \hat{H}_2 = 2,004 (125) + 2475,8 = 2726,3 \text{ kJ/kg}$$

$$F_2 \begin{cases} \hat{V} = 2 \hat{V}_2 = 3,63445 \text{ m}^3/\text{kg} \\ P = 0,1 \text{ MPa} \end{cases}$$

Dalla stessa tabella

$$\begin{array}{ll} T_1 = 500^\circ \text{C} & \hat{V}_1 = 3,565 \text{ m}^3/\text{kg} \\ T_2 = 600^\circ \text{C} & \hat{V}_2 = 4,1028 \text{ m}^3/\text{kg} \end{array}$$

$$y = \frac{4,1028 - 3,565}{600 - 500} (x - 500) + 3,565 = 4,63 \cdot 10^{-3} x + 1,25$$

$$\Rightarrow \text{con } \hat{V}_F = 3,63445 \quad T_F = \frac{3,63445 - 1,25}{4,63 \cdot 10^{-3}} = 515^\circ \text{C} \quad (a.1) \checkmark$$

$$\begin{array}{ll} T_1 = 500^\circ \text{C} & \hat{H}_1 = 3688,1 \text{ kJ/kg} \\ T_2 = 600^\circ \text{C} & \hat{H}_2 = 3704,4 \text{ kJ/kg} \end{array}$$

$$y = \frac{3704,4 - 3688,1}{600 - 500} (x - 500) + 3688,1 = 2,163 x + 2406,6$$

$$\Rightarrow \text{con } T_F = 515^\circ \text{C} \quad \hat{H}_F = 2,163 (515) + 2406,6 = 3520,565 \text{ kJ/kg}$$

$$Q = \Delta H = m \Delta \hat{H} = 1 \text{ kg} \cdot (2726,3 \text{ kJ/kg} + 3520,565 \text{ kJ/kg}) = 794 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{\text{reazione}} = \Delta U_{\text{reaz, kerosene}} + \Delta U_{\text{reaz, acido}}$$

$$\Delta U_{\text{reaz}} + C\Delta T = 0$$

$$\hookrightarrow \Delta U_{\text{reaz}} = -C\Delta T =$$

$$= -2806,2 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} \cdot 1,8467^\circ\text{C} = -5182,20954 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{reaz, kerosene}} = m_{\text{kerosene}} \hat{\Delta U} =$$

$$= 429,90 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot (-10936 \frac{\text{cal}}{\text{g}}) = -4703,3864 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{reaz, acido}} = \Delta U_{\text{reaz}} - \Delta U_{\text{reaz, kerosene}} =$$

$$= -5182,20954 \text{ cal} - (-4703,3864 \text{ cal}) = -480,82314 \text{ cal}$$

$$n_{\text{acido}} = \frac{m_{\text{acido}}}{M_{\text{acido}}} = \frac{1061,35 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{126,07 \text{ g/mol}} = 8,4187 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\hat{\Delta U} = \frac{\Delta U}{n} = \frac{-480,82314 \text{ cal}}{8,4187 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = -57113 \text{ cal/mol}$$

(2) vapore d'acqua

$$P_1 = 500 \text{ bar} \Rightarrow P_2 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 600^\circ\text{C}$$

espansione con valvola di laminazione isenthalpica

ⓐ  $T_2 = ?$

ⓑ ac. posto di vapore d'acqua gas ideale  $\Rightarrow T_2 = ?$

ⓒ  $P_1 = 500 \text{ bar} = 50,0 \text{ MPa}$   $\Rightarrow \hat{H}_1 = 3247,6 \text{ kJ/kg} = \hat{H}_2$   
 $T_1 = 600^\circ\text{C}$

cerca sulla tabella  $\hat{H}_2 = 3247,6 \text{ kJ/kg}$   
 $P_2 = 0,1 \text{ MPa}$

trovo che  $\hat{H}_2$  è compreso fra 2 valori: interpolo

$$\begin{aligned} T = 300^\circ\text{C} &\Rightarrow \hat{H} = 3074,3 \text{ kJ/kg} \\ T = 400^\circ\text{C} &\Rightarrow \hat{H} = 3278,2 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

$$\frac{y - 3074,3}{3278,2 - 3074,3} = \frac{x - 300}{400 - 300}$$

$$y = \frac{3278,2 - 3074,3}{400 - 300} (x - 300) + 3074,3 = 2,039x + 2,4626 \cdot 10^3$$

$$\Rightarrow \text{con } \hat{H}_2 = 3247,6 \text{ kJ/kg} \Rightarrow T_2 = \dots = 384,99^\circ\text{C}$$

**5**

(1) argon ( $\Rightarrow$  gas ideale monoatomico)

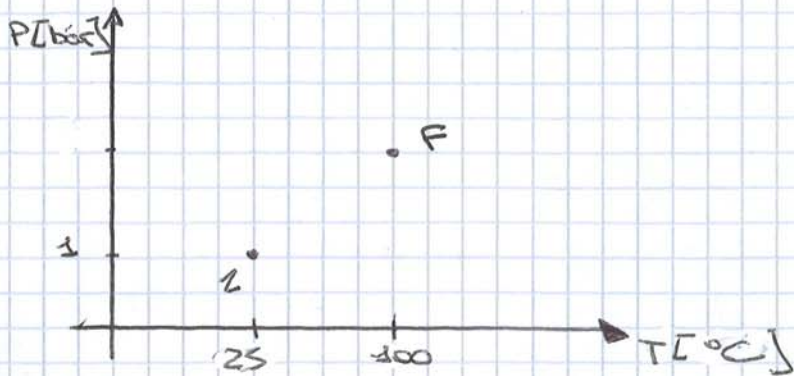
$\Delta S = ?$

Z  $\begin{cases} T = 25^\circ\text{C} \\ P = 1 \text{ bar} \\ V = 0,5 \text{ dm}^3 \end{cases}$

F  $\begin{cases} T = 100^\circ\text{C} \\ V = 1 \text{ dm}^3 \end{cases}$

$C_V = \frac{3}{2}R$   $C_P = \frac{5}{2}R$

$\frac{P_C V_C}{T_C} = \frac{P_F V_F}{T_F}$



$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

$dU = dq - dL$

$\hookrightarrow dq_{rev} = dU + dL =$

$= C_V dT + dV \cdot P$

$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV =$

$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$= C_V n \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{V} \frac{1}{T} dV =$

$= n \frac{3}{2} R \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$

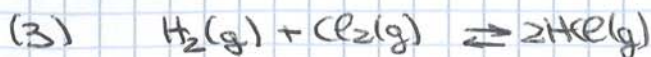
$n = \frac{P_C V_C}{R T_C} = \frac{1 \text{ bar} \cdot 0,5 \text{ dm}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (25+273,15) \text{K}} = 0,02019 \text{ mol}$

$\Delta S = n \frac{3}{2} R \int_{T_C}^{T_F} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_C}^{V_F} \frac{dV}{V} =$

$= nR \frac{3}{2} \ln \frac{T_F}{T_C} + nR \ln \frac{V_F}{V_C} =$

$= 0,02019 \text{ mol} \cdot 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \frac{(100+273,15) \text{K}}{(25+273,15) \text{K}} + 0,02019 \text{ mol} \cdot$

$8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 0,15399 \text{ J/K}$



$T_1 = 273,15 K$

$T_2 = 1000 K$

$P = 1 \text{ bar}$

$\Delta H_{r, 298,15}^{\circ} = -44,124 \text{ kcal/mol}$

$\tilde{C}_{p, H_2} = f(T) \quad \tilde{C}_{p, Cl_2} = f(T)$

$\tilde{C}_{p, HCl} = f(T)$

$\Delta_r H_{T_2, r}^{\circ} = ?$

$\Delta_r H_{T_2, r}^{\circ} = \Delta_r H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r \tilde{C}_p dT$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_r \tilde{C}_p dT = - \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p, H_2} dT - \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p, Cl_2} dT + 2 \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p, HCl} dT =$$

$$= - \left[ 6,9469T - 0,1998 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} + 4,808 \cdot 10^{-7} \frac{T^3}{3} \right]_{T_1}^{T_2} +$$

$$- \left[ 7,5755T + 2,4244 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 9,650 \cdot 10^{-7} \frac{T^3}{3} \right]_{T_1}^{T_2} +$$

$$+ 2 \left[ 6,7319T + 0,4325 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} + 3,697 \cdot 10^{-7} \frac{T^3}{3} \right]_{T_1}^{T_2} =$$

$$= -(7,0072 - 1893,35) +$$

$$- (8,466 \cdot 10^3 - 2153,136) +$$

$$+ 2(7,0714 \cdot 10^3 - 3857,6646) = -1098,7723 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$\Rightarrow \Delta_r H_{T_2, r}^{\circ} = -44,124 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} - 1098,7723 \text{ cal/mol} = -45,223 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$



(2)

$$z \begin{cases} T = 0^\circ \text{C} \\ P = 1 \text{ atm} \\ \tilde{V}_a = 18,02 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ \tilde{V}_g = 19,64 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

$$F \begin{cases} P = 2 \text{ atm} \end{cases}$$

$T_2 = ?$

$$\Delta \hat{H} = 79,69 \text{ cal/g} = 333,4 \text{ J/g}$$

$$dP = \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta \tilde{V}} \frac{dT}{T}$$

$$\left. \frac{dP}{P} \right|_{P_1}^{P_2} = \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta \tilde{V}} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_1 - P_2 = \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta \tilde{V}} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H} \cdot M_{\text{Mara}} = 333,4 \text{ J/g} \cdot 18 \text{ g/mol} = 6001,48 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \tilde{V} = \tilde{V}_a - \tilde{V}_g = -1,62 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta P}{\frac{\Delta \hat{H}}{\Delta \tilde{V}}} = -269,788 \cdot 10^{-5} \Rightarrow T_2 = 273,08 \text{ K}$$

(3)  $\Delta \hat{H}$  caloriforimo?

	1	2	3	4
$T [^\circ \text{C}]$	20	30	40	50
$P_2 [\text{mm Hg}]$	160	268	369	535

(\*) metodo analitico

$$d \ln P = \frac{\Delta \hat{H}}{RT^2} dT \rightarrow -R \ln \frac{P_2}{P_1} = \Delta \hat{H} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta \hat{H} = - \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad R = 8,314 \text{ J/molK}$$

$$T_1 = 293 \text{ K} \rightarrow P_1 = 160 \text{ mmHg} = 21331,584 \text{ Pa}$$

$$T_2 = 303 \text{ K} \rightarrow P_2 = 268 \text{ mmHg} = 33063,9552 \text{ Pa}$$

$$\Delta \hat{H}_1 = 32,36797361 \text{ kJ/mol}$$

$$T_1 = 303 \text{ K} \rightarrow P_1 = 33063,9552 \text{ Pa}$$

$$T_2 = 313 \text{ K} \rightarrow P_2 = 369 \text{ mmHg} = 49185,9656 \text{ Pa}$$

$$\Delta \hat{H}_2 = 31,33211884 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{\text{reazione}} = -C \Delta T = -C(T_2 - T_1)$$

supponendo il glucosio limitante

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m}{MM} = \frac{0,7805 \text{ g}}{(12 \cdot 6 + 12 + 16 \cdot 6) \text{ g/mol}} = 4,336 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

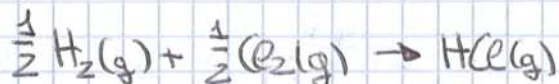
$$\Delta U_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{reazione}} \cdot n = 12,14789 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{\text{reazione}} = -(C_{\text{acqua}} + C_{\text{acciaio}})(T_2 - T_1)$$

$$-12,14 \text{ kJ} = -(10(21,785 + 6322,5) \text{ J/}^\circ\text{C})(T_2 - 24,03^\circ\text{C})$$

$$T_2 = 24,76^\circ\text{C}$$

(2)



$$T = 1000 \text{ K}$$

$$C_{p,m}^\circ(T)$$

$$\Delta H_{\text{HCl}}^\circ = -92,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Cl}_2}^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

298 K

$$\Delta_r H_{1000 \text{ K}}^\circ = \Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ = (-92,31 + 0 + 0) \text{ kJ/mol} = -92,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta_r C_p^\circ dT = \int_{298}^{1000} C_{p,\text{HCl}}^\circ dT - \frac{1}{2} \int_{298}^{1000} C_{p,\text{Cl}_2}^\circ dT - \frac{1}{2} \int_{298}^{1000} C_{p,\text{H}_2}^\circ dT =$$

$$= \left[ T(30,67 - 0,0007201 \frac{T^2}{2} - 1,246 \cdot 10^{-5} \frac{T^3}{3} - 3,898 \cdot 10^{-9} \frac{T^4}{4}) \right]_{298}^{1000} +$$

$$- \frac{1}{2} \left[ T(26,93T + 0,0338 \frac{T^2}{2} - 3,886 \cdot 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 15,47 \cdot 10^{-9} \frac{T^4}{4}) \right]_{298}^{1000} +$$

$$- \frac{1}{2} \left[ T(27,14T + 0,009276 \frac{T^2}{2} - 1,381 \cdot 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 7,645 \cdot 10^{-9} \frac{T^4}{4}) \right]_{298}^{1000} =$$

**8** (1) vapor d'acqua

$$T_1 = 25^\circ\text{C} \rightarrow P_{v_1}^* = 23,76 \text{ Torr} = 23,76 \text{ mmHg}$$

$$T_2 = 100^\circ\text{C} \rightarrow P_{v_2}^* = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg}$$

$$d \ln P = \frac{\Delta \hat{H}_{\text{evap}}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_{v_2}^*(373,15\text{K})}{P_{v_1}^*(298,15\text{K})} = \frac{-\Delta \hat{H}_{\text{evap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_{\text{evap}} &= \frac{R \ln \frac{P_{v_2}^*(373,15\text{K})}{P_{v_1}^*(298,15\text{K})}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \\ &= \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \ln \frac{760 \text{ mmHg}}{23,76 \text{ mmHg}}}{\left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15} \right) \frac{1}{\text{K}}} = 42,76 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$P_{NH_3} = y_{NH_3} P = 0,204 \text{ atm} = 0,206703 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} = y_{H_2} P = 7,367 \text{ atm} = 7,4434775 \text{ bar}$$

$$P_{N_2} = y_{N_2} P = 2,449 \text{ atm} = 2,48344925 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3 (P_{N_2})} = 4,2849 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$$

$$K_p^0 = \frac{(P_{NH_3}/p^0)^2}{(P_{H_2}/p^0)^3 (P_{N_2}/p^0)} = 4,17506 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_{p,a}^0}^{K_{p,b}^0} d \ln K_p^0 = \Delta \tilde{H}^0 \int_{T_a}^{T_b} \frac{dT}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_{p,b}^0}{K_{p,a}^0} = \Delta \tilde{H}^0 \frac{1}{R} \left[ -\frac{1}{T_b} + \frac{1}{T_a} \right]$$

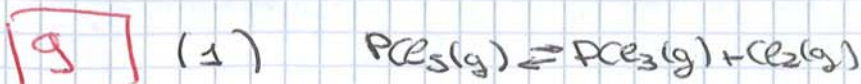
$$-2,7864 = \Delta \tilde{H}^0 \frac{1}{R} \left[ \frac{-T_a + T_b}{T_b T_a} \right]$$

$$T_a = (350 + 273,15) \text{ K} = 623,15 \text{ K}$$

$$T_b = (450 + 273,15) \text{ K} = 723,15 \text{ K}$$

$$-2,7864 = \Delta \tilde{H}^0 \cdot 2,66913 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{J}$$

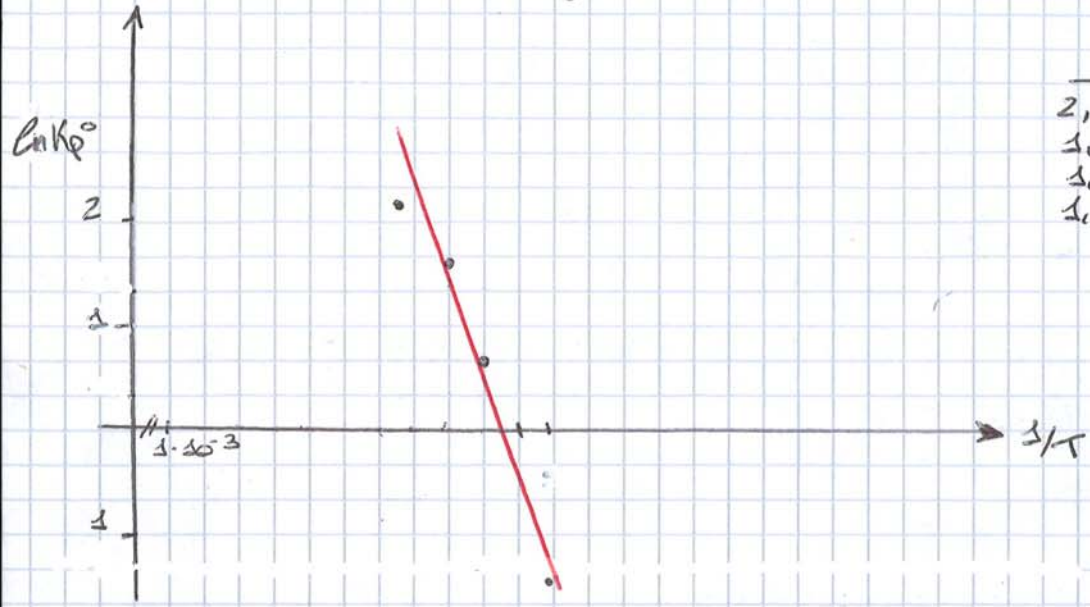
$$\Rightarrow \Delta \tilde{H}^0 = -104,39 \text{ kJ/mol}$$



$\Delta H^\circ, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ$  a 530K e a 570K

$K_p^\circ$	0,265	1,93	4,96	9,35
T (K)	485	530	556	570

① metodo grafico



$1/T$	$\ln K_p^\circ$
$2,0639 \cdot 10^{-3}$	-1,407
$1,8727 \cdot 10^{-3}$	0,688
$1,79856 \cdot 10^{-3}$	1,601
$1,74216 \cdot 10^{-3}$	2,235

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{Van't Hoff})$$

$$d \ln K_p^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \ln K_p^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{cost}$$

$A(1,7 \cdot 10^{-3}, 2,333) \quad B(1,8 \cdot 10^{-3}, 1,4)$

$$\text{pendenza} = \frac{1,4 - 2,333}{1,8 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}} = -9330 = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\Delta H^\circ = +9330 R = 77,57 \text{ kJ/mol} \rightarrow 96,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -3,055 \text{ kJ/mol} \quad (530 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ(570 \text{ K}) = -RT \ln K_p^\circ = -10,67 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ(530 \text{ K}) = -\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T} = 171,80 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^\circ(570 \text{ K}) = -\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T} = 159,83 \text{ J/mol}$$



$T = 2300 \text{ K}$     $P = 1 \text{ bar}$

$\Delta G^\circ = 118,08 \text{ kJ/mol}$

$\alpha = ?$

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n - n_{\text{eq}}}{n}$

$K_p^\circ(2300 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta G^\circ(2300 \text{ K})}{RT}} = e^{-\frac{118,08 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 2300 \text{ K}}} = 2,089 \cdot 10^{-3}$

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	TOT
$n$	$n$	$-$	$-$	$n$
eq	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$\frac{n}{2}\alpha$	$n$
				$-n\alpha + n + n\alpha + \frac{n}{2}\alpha = n(1 + \frac{\alpha}{2})$

$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\frac{\alpha}{2})} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}$

$y_{\text{H}_2} = \frac{n\alpha}{n(1+\frac{\alpha}{2})} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}$

$y_{\text{O}_2} = \frac{\frac{n}{2}\alpha}{n(1+\frac{\alpha}{2})} = \frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2})}$

$K_p^\circ = \frac{(y_{\text{O}_2} P)^{1/2} (P y_{\text{H}_2})}{y_{\text{H}_2\text{O}} P} = \frac{\left(\frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2})}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}}{\frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} P} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}} = 2,089 \cdot 10^{-3}$

o procedo per tentativi oppure assumo  $\alpha \ll 1$

$1-\alpha \approx 1$   
 $\Rightarrow 2+\alpha \approx 2$

$K_p^\circ = \frac{\alpha^{3/2}}{1 \cdot 2^{1/2}} \Rightarrow \alpha^{3/2} = 2^{1/2} K_p^\circ \Rightarrow \alpha = (\sqrt{2} K_p^\circ)^{2/3} = 0,0205$

Se non avessimo trovato  $\alpha \ll 1$  vuol dire che l'ipotesi fatta è sbagliata e quindi devo usare  $\alpha = 0,0205$  per la prima iterazione

**10** (1) etano ( $C_2H_6$ )  $P_c = 48,2 \text{ atm}$   
 $T_c = 305,4 \text{ K}$

$m = 74,8 \text{ g}$   
 $V = 200 \text{ cm}^3$   
 $T = 37,5^\circ\text{C} = 310,65 \text{ K}$

$\bar{V} = \frac{V}{n} = 8,0214 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} = C$   
 $= 0,080214 \text{ l/mol} = D$   
 $= 80,214 \text{ cm}^3/\text{mol}$

(a) legge dei gas ideali

$PV = nRT$

$n = \frac{m}{M} = \frac{74,8 \text{ g}}{(2 \cdot 12 + 6) \text{ g/mol}} = 2,4933 \text{ mol}$

$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2,4933 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/molK} \cdot (37,5 + 273,15) \text{ K}}{200 \cdot (10^{-2})^3 \text{ m}^3} = 32,198 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 318 \text{ atm}$

(b) eq. di Van der Waals

$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{0,0821 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \cdot 310,65 \text{ K}}{0,080214 \text{ l/mol} - 0,0660 \text{ l/mol}} - \frac{5,503 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^2}}{(0,080214 \text{ l/mol})^2} = 823,87 \text{ atm}$

con

$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c} = \frac{27}{64} \frac{(0,0821 \frac{\text{atm}}{\text{mol}})^2 (305,4 \text{ K})^3}{48,2 \text{ atm}} = 5,503 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^2}$

$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{0,0821 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \cdot 305,4 \text{ K}}{8 \cdot 48,2 \text{ atm}} = 0,0660 \text{ l/mol}$

(c) eq. di Redlich-Kwong

$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)\sqrt{T}}$

con

$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c} = \frac{0,42748 (0,0821 \frac{\text{atm}}{\text{mol}})^2 (305,4 \text{ K})^{2,5}}{48,2 \text{ atm}} = 97,44 \frac{\text{atm} \sqrt{\text{K}}}{\text{mol}}$

$b = \frac{0,08662 RT_c}{P_c} = \frac{0,08662 \cdot 0,0821 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \cdot 305,4 \text{ K}}{48,2 \text{ atm}} = 0,04506 \text{ l/mol}$

(2) NaCl 0,1 mole a 25°C e 1 atm

$C = ?$

$$\bar{C}_{\text{acqua}} = 17,992 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\bar{C}_{\text{NaCl}} = -17,00 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$m = 1000 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{\text{Moli soluto}}{\text{kg solvente}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_{\text{acqua}}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m - m_{\text{NaCl}}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m - M_{\text{NaCl}} n_{\text{NaCl}}}$$

$$m_{\text{NaCl}} [m - M_{\text{NaCl}} n_{\text{NaCl}}] = n_{\text{NaCl}} m$$

$$m_{\text{NaCl}} m - m_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}} n_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} m$$

$$n_{\text{NaCl}} + m_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}} n_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}} m$$

$$n_{\text{NaCl}} (1 + m_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}}) = m_{\text{NaCl}} m$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}} m}{1 + m_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}}} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 1 \text{ kg}}{1 + 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 58,44 \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 0,0994 \text{ mol}$$

$$m_{\text{acqua}} = m_{\text{tot}} - m_{\text{NaCl}} = m_{\text{tot}} - (n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}}) = 1000 \text{ g} - (0,0994 \text{ mol} \cdot 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 994,19 \text{ g}$$

$$n_{\text{acqua}} = \frac{m_{\text{acqua}}}{M_{\text{acqua}}} = \frac{994,19 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,23 \text{ mol}$$

$$C_p = n_{\text{acqua}} \bar{C}_{\text{acqua}} + n_{\text{NaCl}} \bar{C}_{\text{NaCl}} = 55,23 \text{ mol} \cdot 17,992 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + (-17,00 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 0,0994 \text{ mol}) = 992 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$



11 (3)

$$T_F^*(C_6H_{12}) = 6,47^\circ C$$

$$\Delta_{fus} \hat{H}(C_6H_{12}) = 31,3 J/g$$

$$m(C_5H_{12}) = 226 mg$$

$$m(C_6H_{12}) = 16,45 g$$

$$T_{cro} = ?$$

$$\begin{aligned} \Delta_{fus} \hat{H}(C_6H_{12}) &= \Delta_{fus} \hat{H}(C_6H_{12}) \cdot M_{C_6H_{12}} = \\ &= 31,3 J/g \cdot (6 \cdot 12 + 12) g/mol = 2,6292 kJ/mol \end{aligned}$$

$$\Delta T = -K_F m_{C_5H_{12}}$$

$$K_F = \frac{M_{C_6H_{12}} R (T_F^*(C_6H_{12}))^2}{\Delta_{fus} \hat{H}(C_6H_{12})} = \frac{(6 \cdot 12 + 12) g/mol \cdot 8,314 J/molK \cdot (6,47 + 273,15)^2}{2,6292 \cdot 10^3 J/mol}$$

$$= 20768,36 \frac{gK}{mol} = 20,76836 \frac{kgK}{mol}$$

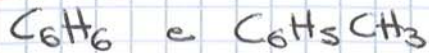
$$n_{C_5H_{12}} = \frac{m_{C_5H_{12}}}{M_{C_5H_{12}}} = \frac{0,226 g}{(5 \cdot 12 + 12) g/mol} = 3,1389 \cdot 10^{-3} mol$$

$$m_{C_5H_{12}} = \frac{n_{C_5H_{12}} (mol)}{M_{C_5H_{12}} (kg)} = \frac{3,1389 \cdot 10^{-3} mol}{16,45 \cdot 10^{-3} kg} = 190,81 \cdot 10^{-3} mol/kg$$

$$\Delta T = -20,76836 \frac{kgK}{mol} \cdot 190,81 \cdot 10^{-3} mol/kg = -3,9628 K = -3,9628^\circ C$$

$$\Delta T = T_{cro} - T_F^* \Rightarrow T_{cro} = \Delta T + T_F^* = -3,9628^\circ C + 6,47^\circ C = 2,5^\circ C$$

**12** (1)



$T = 20^\circ C$

$P_v^*(C_6H_6) = 76,7 \text{ bar}$   
 $P_v^*(C_6H_5CH_3) = 22,3 \text{ bar}$

$m_{C_6H_6} = 100 \text{ g}$   
 $m_{C_6H_5CH_3} = 100 \text{ g}$

a)  $P_{C_6H_6}$ ,  $P_{C_6H_5CH_3}$

$P_{C_6H_6} = P_v^*(C_6H_6) \cdot X_{C_6H_6}$  LIQUIDO

$n_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{100 \text{ g}}{(12 \cdot 6 + 6) \text{ g/mole}} = 1,28205 \text{ mole}$

$n_{C_6H_5CH_3} = \frac{m}{M} = \frac{100 \text{ g}}{(12 \cdot 6 + 5 + 12 + 3) \text{ g/mole}} = 1,08696 \text{ mole}$

$n_{TOT} = n_{C_6H_6} + n_{C_6H_5CH_3} = 2,369 \text{ mole}$

$X_{C_6H_6} = \frac{n_{C_6H_6}}{n_{TOT}} = \frac{1,28205 \text{ mole}}{2,369 \text{ mole}} = 0,54178$

$P_{C_6H_6} = P_v^*(C_6H_6) \cdot X_{C_6H_6} = 76,7 \text{ bar} \cdot 0,54178 = 41,6 \text{ bar}$

$X_{C_6H_5CH_3} = \frac{1,08696 \text{ mole}}{2,369 \text{ mole}} = 0,4588$

$P_{C_6H_5CH_3} = 22,3 \text{ bar} \cdot 0,4588 = 10,23 \text{ bar}$

b)  $P_{C_6H_6} = P y_{C_6H_6}$  GAS

$P = P_{C_6H_6} + P_{C_6H_5CH_3} = 51,83 \text{ bar}$

$y_{C_6H_6} = \frac{P_{C_6H_6}}{P} = \frac{41,6 \text{ bar}}{51,83 \text{ bar}} = 0,798$

$y_{C_6H_5CH_3} = \frac{P_{C_6H_5CH_3}}{P} = \frac{10,23 \text{ bar}}{51,83 \text{ bar}} = 0,202$

(3)

3 kg di acqua  $m_{N_2} = ?$

$y_{N_2} = 0,78$   $P = 1 \text{ atm}$   $T = 20^\circ\text{C}$

$M_{N_2} = 28,01 \text{ g/mol}$   $M_{\text{acqua}} = 18,02 \text{ g/mol}$   $H = 8,04 \cdot 10^4 \text{ atm}$

$$P_{N_2} = P y_{N_2} = 1 \text{ atm} \cdot 0,78 = 0,78 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = H x_{N_2} \Rightarrow x_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{H} = \frac{0,78 \text{ atm}}{8,04 \cdot 10^4 \text{ atm}} = 9,7015 \cdot 10^{-6}$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{\text{acqua}}} \Rightarrow x_{N_2} n_{N_2} + x_{N_2} n_{\text{acqua}} = n_{N_2}$$

$$n_{\text{acqua}} = \frac{3000 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} = 55,494 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} (x_{N_2} - 1) = -x_{N_2} n_{\text{acqua}} \Rightarrow n_{N_2} = \frac{-x_{N_2} n_{\text{acqua}}}{x_{N_2} - 1} =$$

$$= \frac{-9,7015 \cdot 10^{-6} \cdot 55,494 \text{ mol}}{9,7015 \cdot 10^{-6} - 1} = 5,3838026 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

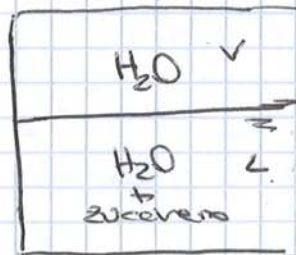
$$m_{N_2} = M_{N_2} \cdot n_{N_2} = 28,01 \text{ g/mol} \cdot 5,3838026 \cdot 10^{-4} = 15,08 \text{ mg}$$

(4)

Ⓐ  $P_{\text{tot}} = 23,34 \text{ torr}$  a  $25^\circ\text{C}$

$P_{\text{acqua}}^* = 23,76 \text{ torr}$

$a_{H_2O} = ?$



$$P_{\text{tot}} = P_{H_2O} = P_{H_2O}^* \cdot y_{H_2O} \cdot a_{H_2O}$$

$P_{\text{tot}} = P_{H_2O}$  perché solo acqua è volatile

$$a_{H_2O} = \frac{P_{\text{tot}}}{P_{H_2O}^*} = \frac{23,34 \text{ torr}}{23,76 \text{ torr}} = 0,9823$$

Ⓑ 2 molecole

$P_{\text{tot}} = 22,75 \text{ torr}$

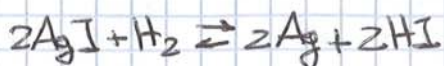
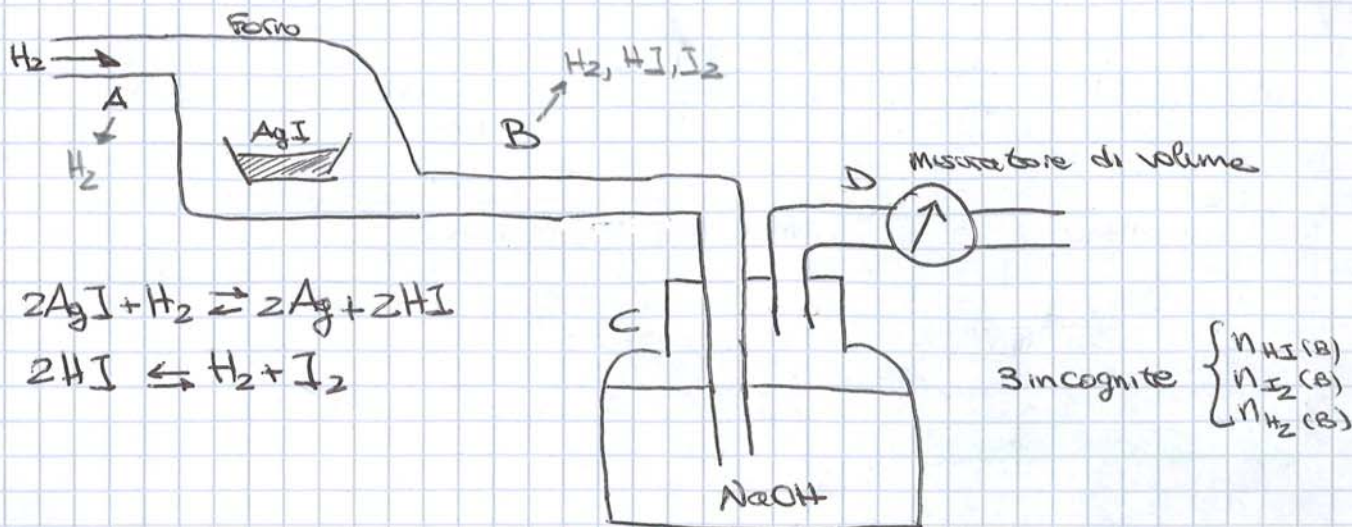
$a_{H_2O}, \delta_{H_2O} = ?$

$$a_{H_2O} = \frac{P_{\text{tot}}}{P_{H_2O}^*} = \frac{22,75 \text{ torr}}{23,76 \text{ torr}} = 0,95749$$

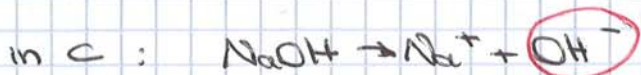
**13** (1)

$T = 760^\circ\text{C}$   
 $P = 1\text{ atm}$

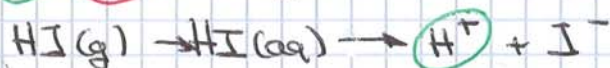
$P_{\text{eq I}_2} = ?$  a  $760^\circ\text{C}$



3 incognite  $\begin{cases} n_{\text{HI}}(B) \\ n_{\text{I}_2}(B) \\ n_{\text{H}_2}(B) \end{cases}$



ma avviene anche la neutralizzazione di HI



e quella di I<sub>2</sub>



$$n_{\text{NaOH consumate}} = n_{\text{HI}(B)} + 2n_{\text{I}_2(B)}$$

20 ml di NaOH 0,01 M =  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

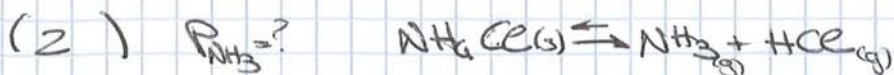
$$n_{\text{NaOH}}^{\text{iniziale}} = V \cdot M = 0,020 \text{ l} \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

neutralizzato ancora con 4,56 ml di HCl 0,01 M

$$n_{\text{HCl}}^{\text{in}} = n_{\text{NaOH}}^{\text{finale}} = V \cdot M = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH consumate}} = n_{\text{NaOH}}^{\text{iniziale}} - n_{\text{NaOH}}^{\text{finale}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,544 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{HI}(B)} + 2n_{\text{I}_2(B)} = 1,544 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (1)$$



$T = 25^\circ C$

$\Delta G^\circ_{NH_4Cl} = -48,51 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ_{NH_3} = -3,94 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ_{HCl} = -22,78 \text{ kcal/mol}$

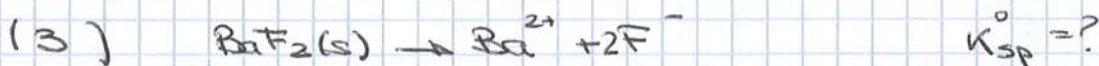
$\Delta_r G^\circ = 3,94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 22,78 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} + 48,51 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 29,67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 29,67 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 124,016 \text{ J/mol}$

$RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ$

$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{124,016 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol}\cdot K \cdot (25+273,15)K}} = 1,06397 \cdot 10^{-8}$

$K_p^\circ = \frac{a_{NH_3} a_{HCl}}{a_{NH_4Cl}} = \left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right) \left(\frac{P_{HCl}}{P^\circ}\right) = \left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)^2$   
 $\Rightarrow$  perché solido

$\Rightarrow P_{NH_3} = \sqrt{K_p^\circ} = 1,031 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$



$T = 25^\circ C$

$P = 1 \text{ bar}$

$\Delta_f G^\circ_{298}$   $\begin{cases} Ba^{2+} (aq) = -560,77 \text{ kJ/mol} \\ F^- (aq) = -278,79 \text{ kJ/mol} \\ BaF_2 (s) = -1156,8 \text{ kJ/mol} \end{cases}$

$\Delta_r G^\circ_{298} = (-560,77 - 2 \cdot 278,79 + 1156,8) \text{ kJ/mol} = 38,45 \text{ kJ/mol}$

$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{38,45 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol}\cdot K \cdot (25+273,15)K}} = 1,8343 \cdot 10^{-7} \text{ K}$

(II)  $\alpha_{\pm} = 0,921$

$$K_a = 0,921^2 \frac{x^2}{0,2-x} \sim 0,921^2 \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow I_m = x = \sqrt{\frac{0,2 \cdot K_a}{0,921^2}} = 6,517 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

applicando Davies :  $\alpha_{\pm} = 0,918$

(III)  $\alpha_{\pm} = 0,918$

$$K_a = 0,918^2 \frac{x^2}{0,2-x} \sim 0,918^2 \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow I_m = x = \sqrt{\frac{0,2 \cdot K_a}{0,918^2}} = 6,535 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

(D) 0,1 mol di KCl alla precedente soluzione



$$m_{K^+} = m_{Cl^-} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ kg}} = 0,2 \text{ mol/kg}$$

$$K_a = \alpha_{\pm}^2 \frac{x^2}{0,2-x}$$

$$I_m = \frac{1}{2} [m_{H^+} + m_{HCO_3^-} + m_{K^+} + m_{Cl^-}] = \frac{1}{2} (x + x + 0,2 + 0,2) = 0,2 + x$$

ma sappiamo che  $x = 6,535 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$  è trascurabile rispetto a 0,2

$$\Rightarrow I_m \sim 0,2$$

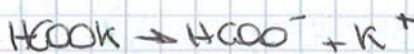
applicando Davies :  $\alpha_{\pm} = 0,74665$

$$K_a = 0,74665^2 \frac{x^2}{0,2-x} \sim 0,74665^2 \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{0,2 \cdot K_a}{0,74665^2}} = 8,038 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

(C) 0,1 mol di HCOOH } m = 50 g  
0,2 mol di HCOOK

$$m_{HCOOH} = 0,2 \text{ mol/kg}$$

$$m_{HCOOK} = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,5 \text{ kg}} = 0,4 \text{ mol/kg}$$



	HCOOH	H <sup>+</sup>	HCOO <sup>-</sup>	TOT
c	0,2	-	0,4	0,6
eq	0,2-x	x	0,4+x	0,6+x

$$K_a = \alpha_{\pm}^2 \frac{x(0,4+x)}{0,2-x}$$

$$I_m = \frac{1}{2} (x + 0,4 + x + 0,4) = 0,4 + x \sim_{x \ll 0,4} 0,4 \text{ mol/kg}$$

$$\ln K_w^0 - \ln 1 \cdot 10^{-34} = 0,5770498702$$

$$K_w^0 = 1,9337 \cdot 10^{-34}$$



$K^0 = 0,266$  a  $800^\circ\text{C} = 1073,15\text{K}$

$V = 4\text{L}$

$\rightarrow n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{0,5\text{g}}{(40+16)\text{g/mole}} = 8,92857 \cdot 10^{-3}\text{ mole}$

$M_{\text{CaO}} = 0,5\text{g}$

condiz. finali ? con

Ⓐ  $P_{\text{CO}_2} = 125\text{ bar} = 16,6653\text{ kPa} = 0,1666737\text{ atm}$

Ⓑ  $P_{\text{CO}_2} = 235\text{ bar} = 31,330766\text{ kPa} = 0,309266\text{ atm}$

Ⓒ  $P_{\text{CO}_2} = 825\text{ bar} = 109,99098\text{ kPa} = 1,0855266\text{ atm}$

$K^0 = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P^0} \rightarrow P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 0,266\text{ bar} = 0,266 \cdot 10^5\text{ Pa} = 0,266080928\text{ atm}$

$P_{\text{CO}_2} V = n_{\text{CO}_2} RT \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT}$

$n_{\text{CO}_2, \text{eq}} = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}} V}{RT} = \frac{0,266080928\text{ atm} \cdot 4\text{L}}{0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mole K}} \cdot (800+273,15)\text{K}} = 0,016933\text{ mole}$

Ⓐ  $n_{\text{CO}_2, \text{a}} = \frac{0,1666737\text{ atm} \cdot 4\text{L}}{0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mole K}} \cdot 1073,15\text{K}} = 7,46712 \cdot 10^{-3}\text{ mole}$

	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CO}_2$
$\zeta$	-	$8,92857 \cdot 10^{-3}$	$7,46712 \cdot 10^{-3}$
(eq)	-		$0,016933$

ma è impossibile perché a questa  $P_{\text{CO}_2}$  per raggiungere l'equilibrio termodinamico avrei avuto un aumento del numero di mole di  $\text{CO}_2$  (che è impossibile visto che è un reagente)

$\Rightarrow$  non succede nulla

# TEMI D'ESAME

23/06/2015

1

$$Cu \begin{cases} m = 0,1 \text{ kg} \\ T = 100^\circ \text{C} \end{cases}$$

$$H_2O \begin{cases} m = 0,2 \text{ kg} \\ T = 15^\circ \text{C} \end{cases}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$q = 0$$

$$T_{eq} = 18,8^\circ \text{C}$$

$$\hat{c}_{p,H_2O} = 4184 \text{ J/kg}^\circ \text{C}$$

$$\hat{c}_{p,Cu} = ?$$

$$\Delta H_{Cu} + \Delta H_{H_2O} = 0$$

$$m_{Cu} \hat{c}_{p,Cu} (T_{eq} - T_{Cu}) + m_{H_2O} \hat{c}_{p,H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) = 0$$

$$\hat{c}_{p,Cu} = \frac{-m_{H_2O} \hat{c}_{p,H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O})}{m_{Cu} (T_{eq} - T_{Cu})} =$$

$$= \frac{-0,2 \text{ kg} \cdot 4184 \text{ J/kg}^\circ \text{C} (18,8^\circ \text{C} - 15^\circ \text{C})}{0,1 \text{ kg} \cdot (18,8^\circ \text{C} - 100^\circ \text{C})} =$$

$$= 391,6039 \text{ J/kg}^\circ \text{C}$$

$$\tilde{c}_{p,Cu} = \hat{c}_{p,Cu} \cdot M_{Cu} = 391,6039 \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ \text{C}} \cdot 63,546 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 24,88 \frac{\text{J}}{\text{mol}^\circ \text{C}}$$

2 gas ideale  $\Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$  (monatomico)

$n = 1 \text{ mol}$   
 adiabatica reversibile  $\Rightarrow q = 0$

$$P_1 = 10 \text{ bar}$$

$$V_1 = 1 \text{ l}$$

$$V_2 = 10 \text{ l}$$

relazione fra  $P$  e  $V$  e trovare  $P_2$ , e

$$dq = de = dU \Rightarrow de = -dU = -c_v dT = p dV$$

$$c_p - c_v = nR \Rightarrow n = \frac{c_p - c_v}{R}$$

$$c_v = - \frac{p dV}{dT} = - \frac{dU}{dT}$$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{p dV}{nRT} = - \frac{1}{\gamma} \frac{dV}{V}$$

$$c_v \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{nR}{V} dV$$



se non fosse ideale

$$P(\tilde{V} - b) = RT \quad \text{con } b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

relazione fra pressione e volume?  $P_2$  e  $e$ ?

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} \quad \text{assumiamo } \Delta U = C_V \Delta T$$

$$n(\tilde{V} - b) = (nRT) / P$$

sostituisco in  $PV^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

$$P [n(\tilde{V} - b)]^\gamma = P_2 [n(\tilde{V}_2 - b)]^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_2 [n(\tilde{V}_2 - b)]^\gamma}{[n(\tilde{V} - b)]^\gamma}$$

$$L_{rev} = \int_{V_2}^{V_1} P dV =$$

$$= P_2 [n(\tilde{V}_2 - b)]^\gamma \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{[n(\tilde{V} - b)]^\gamma} =$$

$$= P_2 [n(\tilde{V}_2 - b)]^\gamma \left[ \frac{(\tilde{V} - b)^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_2}^{V_1} =$$

$$= P_2 (\tilde{V}_2 - b)^\gamma \left( \frac{(n\tilde{V}_1 - nb)^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{(n\tilde{V}_2 - nb)^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) =$$

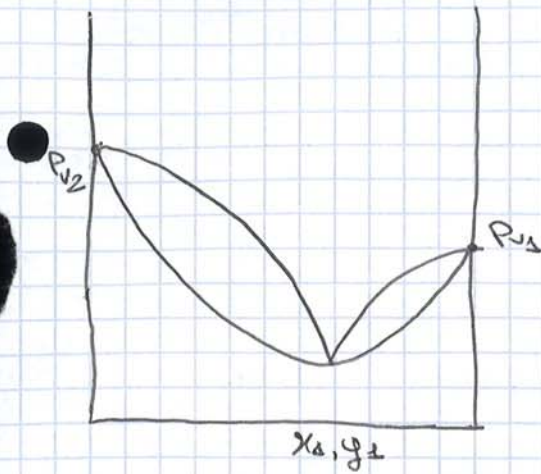
$$= 40 \cdot 10^5 \text{ Pa} \left( 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{5/3} \cdot 1 \text{ mol} \cdot$$

$$\left( \frac{(10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol})^{1-5/3}}{1-5/3} - \frac{(10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol})^{1-5/3}}{1-5/3} \right) =$$

$$= 38,02 \text{ J} \cdot \left( -32,38131561 \text{ J} + 153,0770566 \text{ J} \right) =$$

$$= 4588,86 \text{ J}$$

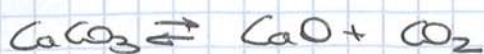
$$P_2 = \frac{P_2 [n\tilde{V}_2 - b]^\gamma}{[n(\tilde{V}_2 - b)]^\gamma} = \frac{40 \cdot 10^5 \text{ Pa} \left[ 1 \text{ mol} \cdot \left( 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \right]^{5/3}}{\left[ 1 \text{ mol} \cdot \left( 10 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \right]^{5/3}} = 82,32 \text{ kPa}$$



essendo  $P$  costante e  
 $\delta_1, \delta_2 > 1$

è un ezeotropo di minima  
pressione ( $\Rightarrow$  max temp.)

6



$$V = 100 \text{ l}$$

sistema ideale

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	TOT	
$z$	1	-	-	1	$T/x = 1 ?$
eq	$1-x$	$x$	$x$	$1+x$	

	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CO}_2$	
$\Delta_f H^\circ_{298}$	-1206	-635	-393	KJ/mole

$\Delta_f G^\circ_{298}$	-1128	-604	-394	KJ/mole
--------------------------	-------	------	------	---------

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (-635 - 393 + 1206) \text{ KJ/mole} = 178 \text{ KJ/mole} = \Delta_r H^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = (-604 - 394 + 1128) \text{ KJ/mole} = 130 \text{ KJ/mole}$$

$$K_p^\circ(298) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(298)}{RT}} = e^{-\frac{130 \cdot 10^3 \text{ J/mole}}{8.314 \text{ J/moleK} \cdot 298 \text{ K}}} = 1.630 \cdot 10^{-23}$$

$$K_p^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$$

$\text{CO}_2$  assunto ideale

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$d \ln K_p^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ_T}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T)}{K_p^\circ(298)} = \frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

$$K_p^\circ(T) = e^{\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)} K_p^\circ(298)$$

$$K_p^\circ(T) = P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V P^\circ} = \frac{RT}{V \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

1 mole  $\text{CaCO}_3$  si consuma tutta  $\text{CaCO}_3$

18/07/2014

$V = 1 \text{ m}^3$  vapor acqua

coibentato  
 $q=0$

$P_1 = 25 \text{ bar} = 25 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,5 \text{ MPa}$   
 $T_1 = 350^\circ \text{C} = 623,15 \text{ K}$

$P_2 = 4 \text{ bar} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,4 \text{ MPa}$

$M_F$  e  $T_2$  ?

dalle tabelle  $\begin{cases} P_1 = 2,5 \text{ MPa} \\ T_1 = 623,15 \text{ K} \end{cases} \Rightarrow \hat{H}_1 = 3126,3 \text{ kJ/kg}$

essendo coibentato  $\hat{H}_1 = \hat{H}_2$

dalle tabelle cerca  $\hat{H}_2 = 3126,3 \text{ kJ/kg}$  a  $P_2 = 0,4 \text{ MPa}$

devo interpolare fra  $T = 300^\circ \text{C} \rightarrow \hat{H} = 3066,8 \text{ kJ/kg}$   
a  $0,4 \text{ MPa}$   $T = 400^\circ \text{C} \rightarrow \hat{H} = 3273,4 \text{ kJ/kg}$

$$\frac{y - 3066,8}{3273,4 - 3066,8} = \frac{x - 300}{400 - 300}$$

$$x = \frac{400 - 300}{3273,4 - 3066,8} (y - 3066,8) + 300$$

con  $y = 3126,3$

$x = 328^\circ \text{C} = T_2$

considero vapore acqua come gas ideale

$PV = nRT$

$\hookrightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{4 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/moleK} \cdot (328 + 273,15) \text{ K}} = 80 \text{ mole}$

$m_F = n_F M_{H_2O} = 80 \text{ mole} \cdot 18 \text{ g/mole} = 1440 \text{ g} = 1,4 \text{ kg}$

oppure, meno approssimato, leggo  $\hat{V}$  da tabella e interpolo

interpolo fra  $T = 300^\circ \text{C} \rightarrow \hat{V} = 0,6548 \text{ m}^3/\text{kg}$   
( $0,4 \text{ MPa}$ )  $T = 400^\circ \text{C} \rightarrow \hat{V} = 0,7726 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\frac{y - 0,6548}{0,7726 - 0,6548} = \frac{x - 300}{400 - 300} \Rightarrow y = \frac{0,7726 - 0,6548}{400 - 300} (x - 300) + 0,6548$$

$\Rightarrow$  con  $x = 328^\circ \text{C} \rightarrow \hat{V}_2 = 0,668792 \text{ m}^3/\text{kg}$

$M_F = \frac{V}{\hat{V}} = 1,45 \text{ kg}$

$$T_2 \left( \frac{nRT_2}{P_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left( \frac{nRT_1}{P_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2^\gamma}{P_2^{\gamma-1}} = \frac{T_1^\gamma}{P_1^{\gamma-1}} \Rightarrow T_2^\gamma = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\gamma-1} T_1^\gamma = \left( \frac{1 \text{ bar}}{10 \text{ bar}} \right)^{1,397-1} (313,15 \text{ K})^{1,397} =$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{nC_p}{nC_v} = \frac{29,25}{20,936} = 1,397$$

$$= 1229,09 \text{ K} \Rightarrow T_2 = 162,77 \text{ K}$$

$$\frac{T_2}{P_2^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{T_1}{P_1^{\frac{1}{\gamma}}} \Rightarrow \frac{T_2}{P_2^{1-\frac{1}{\gamma}}} = \frac{T_1}{P_1^{1-\frac{1}{\gamma}}}$$

$$\Rightarrow T_2 = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} T_1$$

per l'entropia con  $Q = 0$

$$e = \frac{P_2 V_2}{1-\gamma} \left( \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) =$$

ma  $V = \frac{nRT}{P}$

$$e = \frac{P_2 \frac{nRT_2}{P_2}}{1-\gamma} \left( \left( \frac{\frac{nRT_2}{P_2}}{\frac{nRT_1}{P_1}} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) =$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (162,77 \text{ K})}{1-\gamma} \left( \left( \frac{162,77 \text{ K} \cdot 10 \text{ bar}}{1 \text{ bar} \cdot (273+60) \text{ K}} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) =$$

$$= 3149,93 \text{ J}$$

**3** saccarosio (B) + acqua (A)  $P = 1 \text{ atm}$

$\pi = 9,71 \text{ bar} = 9,71 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   $\rho_{\text{acqua}} = 998 \text{ kg/m}^3$   
 $T = 20^\circ\text{C}$   $M_{\text{acqua}} = 18,02 \text{ g/mole}$

$m = 0,3 \text{ mol/kg}$   $\gamma_{\text{acqua}} = ?$   
 $M = 0,282 \text{ mole/l}$

$\pi = - \frac{RT}{V_a} \ln(x_a x_a^*)$

$\frac{V_a^*}{V_a} = \frac{M_{\text{acqua}}}{\rho_{\text{acqua}}} = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mole}}}{998 \text{ kg/m}^3} = 1,8056 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$

$\text{molarità} = \frac{\text{mole soluto}}{\text{kg solvente}}$

$\text{molarità} = \frac{\text{mole soluto}}{\text{l soluzione}}$

$0,3 = \frac{n_B}{n_A}$   $0,282 = \frac{n_B}{V_A + V_B}$

$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1}{1 + n_B/n_A}$

$M_A \cdot 0,3 \frac{\text{mole}}{\text{kg}} = \frac{n_B}{n_A} \cdot M_A \Rightarrow M_A \cdot 0,3 \frac{\text{mole}}{\text{kg}} = \frac{n_B}{n_A}$

$\frac{n_B}{n_A} = 18,02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mole}} \cdot 0,3 \frac{\text{mole}}{\text{kg}} = 5,406 \cdot 10^{-3}$

$x_A = \frac{1}{1 + 5,406 \cdot 10^{-3}} = 0,9946$

$V_a^* \pi = -RT \ln(x_a x_a^*)$

$\ln(x_a x_a^*) = - \frac{V_a^* \pi}{RT} \Rightarrow x_a x_a^* = e^{- \frac{V_a^* \pi}{RT}}$

$x_a = e^{- \frac{V_a^* \pi}{RT}} \cdot x_a = e^{- \frac{1,8056 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/moleK} \cdot (20 + 273,15 \text{ K})} \cdot 9,71 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cdot 0,9946 = 0,9982$

**5** espressione  $\Delta \tilde{S}$  ideale fra 2 stati a  $P$  e  $T \neq$

gas ideale

$$dq - de = dU$$

assumendo che la trasformazione sia reversibile, applico il II principio

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow dq = dST$$

essendo un lavoro solo di volume

$$de = pdV$$

$$\Rightarrow dU = TdS - pdV$$

ma nei gas ideali  $dU = \tilde{c}_V dT$

$$\tilde{c}_V dT = TdS - pdV$$

moltiplico tutto per  $n$  e ottengo le variabili molari

$$n\tilde{c}_V dT = Tn d\tilde{S} - p n d\tilde{V}$$

$$d\tilde{S} = \tilde{c}_V \frac{dT}{T} + p \frac{d\tilde{V}}{T}$$

essendo ideale  $PV = nRT \Rightarrow \tilde{V} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{T}{P} = \frac{\tilde{V}}{R}$

$$\int_{S_1}^{S_2} d\tilde{S} = \tilde{c}_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{\tilde{V}_1}^{\tilde{V}_2} \frac{R}{P} d\tilde{V} \quad \text{assumendo } \tilde{c}_V \text{ costante con } T$$

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1}$$

abbiamo visto prima che  $\frac{\tilde{V}}{R} = \frac{T}{P}$

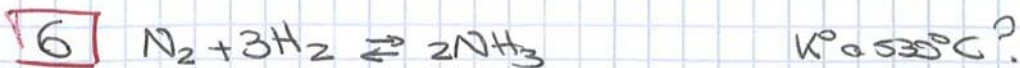
$$\Rightarrow \frac{R \tilde{V}_2}{R \tilde{V}_1} = \frac{T_2}{P_2} \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} \right) = \tilde{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ma  $\tilde{c}_P - \tilde{c}_V = R$

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \tilde{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} - \tilde{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} =$$

$$= \tilde{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = \tilde{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$



$T = 530^{\circ}C = 803,15 K$

$\Delta_r H^o$  costante con  $Q$  e  $T$

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$	
$\Delta_f H^o_{298}$	0	0	-46,11	KJ/mole
$\Delta_f G^o_{298}$	0	0	-16,45	KJ/mole
M	28,013	2,016	17,03	g/mole

$\Delta_r G^o_{298} = 2 \Delta_f G^o_{NH_3}(298) - 0 - 3 \cdot 0 =$   
 $= 2 \cdot (-16,45) \text{ KJ/mole} = -32,9 \text{ KJ/mole}$

$\Delta_r H^o_{298} = \Delta_r H^o_{530} = 2 \Delta_f H^o_{NH_3}(298) - 0 - 3 \cdot 0 =$   
 $= 2(-46,11) \text{ KJ/mole} = -92,22 \text{ KJ/mole} = \Delta_r H^o_{530}$

$K_p^o(298) = e^{-\frac{\Delta_r G^o_{298}}{RT}}$   
 $= e^{-\frac{-32,9 \cdot 10^3 \text{ J/mole}}{8,314 \text{ J/moleK} \cdot 298 \text{ K}}} = 5,80863 \cdot 10^5$

$d \ln K_p^o(T) = \frac{\Delta_r H^o}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$

$\ln \frac{K_p^o(803,15)}{K_p^o(298)} = \frac{\Delta_r H^o_{803,15}}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{803,15} \right) \frac{1}{K}$

$K_p^o(803,15) = e^{\frac{-92,22 \cdot 10^3 \text{ J/mole}}{8,314 \text{ J/moleK} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{803,15} \right) \frac{1}{K}}}$   
 $= 39785 \cdot 10^{-5}$



**2** saccarosio (B) + acqua (A)

$T = 20^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ bar}$

$m_{\text{B}}/m_{\text{A}} = 0,300 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

$m_{\text{B}}/m_{\text{A}} = 0,282 \text{ mol/e}$

$\rho_{\text{A}} = 0,998 \text{ kg/e} = 998 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 10^6$

$\pi = 7,61 \text{ bar}$

$\sigma_{\text{A}} = ?$

$$\pi = - \frac{RT}{\tilde{V}_{\text{A}}^*} \ln(x_{\text{A}} x_{\text{A}})$$

$$\tilde{V}_{\text{A}}^* = \frac{M_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}} = \frac{18 \text{ g/mol}}{0,998 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 10^6} = 18,036 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 10^{-6}$$

$$m_{\text{B}}/m_{\text{A}} = \frac{n_{\text{B}}}{M_{\text{A}} (\text{kg})}$$

$$x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}}} = \frac{1}{1 + n_{\text{B}}/n_{\text{A}}}$$

$$M_{\text{A}} m_{\text{B}}/m_{\text{A}} = n_{\text{B}} + \frac{1}{n_{\text{A}}}$$

$$\Rightarrow \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{A}}} = 0,300 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 5,4 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{\text{A}} = \frac{1}{1 + 5,4 \cdot 10^{-3}} = 994,629 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln(x_{\text{A}} x_{\text{A}}) = - \frac{\pi \tilde{V}_{\text{A}}^*}{RT}$$

$$\sigma_{\text{A}} = e^{- \frac{\pi \tilde{V}_{\text{A}}^*}{RT} \frac{1}{x_{\text{A}}}}$$

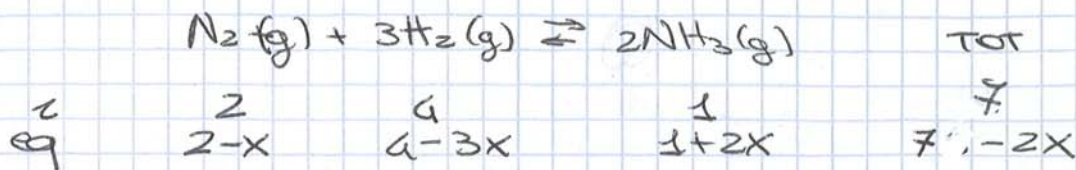
$$= e^{- \frac{7,61 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 18,036 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot (20 + 273,15 \text{ K})} \cdot \frac{1}{994,629 \cdot 10^{-3}}}$$
  

$$= 0,99976$$

4  $T = 500 \text{ K}$        $P = 20 \text{ bar}$

$\Delta_f G_{500}^\circ (\text{NH}_3) = 4,83 \text{ kJ/mol}$

procede verso dx o sx?



$\Delta_r G_{500}^\circ = 2 \Delta_f G_{500}^\circ (\text{NH}_3) - 0 - 3 \cdot 0 =$   
 $= 9,66 \text{ kJ/mol}$

$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(500)}{RT}} = e^{-\frac{9,66 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/molK} \cdot 500 \text{ K}}} = 0,09790$

$\Rightarrow \Delta_r G_{500}^\circ > 0$

e  $K_p^\circ < 10^5$

$\Rightarrow$  equilibrio spostato verso i reagenti

~~$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1+2x)^2}{(2-x)(4-3x)^3} = 0,09790$$~~

~~$$0,09790 = \frac{(1+2x)^2}{(2-x)(4-3x)^3}$$~~

~~$$\frac{(1+2x)^2}{(2-x)(4-3x)^3} = 0,09790$$~~

~~$$658$$~~



$q_{NO} = ?$

alimentazione aria secca  $\begin{matrix} 0,21 & O_2 \\ 0,79 & N_2 \end{matrix}$

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$	
$\Delta_f H_{298}^\circ$	0	0	90,25	kJ/mole
$S_{298}^\circ$	191,61	205,14	210,76	J/moleK
$\tilde{C}_p^\circ$	29,13	29,36	29,84	J/moleK

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{1500}^\circ = 2\Delta_f H_{298}^\circ(NO) = 180,5 \text{ kJ/mole}$$

$$S_{N_2}^\circ(1500) = S_{N_2,298}^\circ + \int_{298}^{1500} \frac{\tilde{C}_p^\circ}{T} =$$

$$= S_{N_2,298}^\circ + \tilde{C}_p^\circ \cdot \ln \frac{1500\text{ K}}{298\text{ K}}$$

$$= 191,61 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} + 29,13 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} \ln \frac{1500\text{ K}}{298\text{ K}} = 238,688 \frac{\text{J}}{\text{moleK}}$$

$$S_{O_2}^\circ(1500) = 205,14 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} + 29,36 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} \ln \frac{1500\text{ K}}{298\text{ K}} = 252,589 \frac{\text{J}}{\text{moleK}}$$

$$S_{NO}^\circ(1500) = 210,76 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} + 29,84 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} \ln \frac{1500\text{ K}}{298\text{ K}} = 258,985 \frac{\text{J}}{\text{moleK}}$$

$$\Delta_r S^\circ(1500) = 2 S_{NO}^\circ - S_{O_2}^\circ - S_{N_2}^\circ = 26,69365 \frac{\text{J}}{\text{moleK}}$$

$$\Delta_r G^\circ(1500) = \Delta_r H^\circ(1500) - 1500\text{ K} \Delta_r S^\circ(1500) =$$

$$= 180,5 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mole}} - 1500\text{ K} \cdot 26,69365 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} =$$

$$= 140,6598 \text{ kJ/mole}$$

$$K_p^\circ(1500) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(1500)}{RT}} = e^{-\frac{140,6598 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mole}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} \cdot 1500\text{ K}}} =$$

$$= 1,284040 \cdot 10^{-5}$$

23/06/2015



$$\tilde{C}_p = \frac{7}{2}R$$

gas ideale

$$P_1 = 10 \text{ bar}$$

$$T_1 = 350 \text{ K}$$

$$P_2 = 1 \text{ bar}$$

$$T_2 = ?$$

(a) no variazione di entropia

$$\Delta S = \tilde{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\tilde{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{\tilde{C}_p} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$T_2 = e^{\frac{R}{\tilde{C}_p} \ln \frac{P_2}{P_1}} \cdot T_1 =$$

$$= e^{\frac{R}{\frac{7}{2}R} \ln \frac{1 \text{ bar}}{10 \text{ bar}}} \cdot 350 \text{ K} = 184,28 \text{ K}$$

(b) no variazione energia interna

$$\Delta U = \tilde{C}_v dT = 0$$

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R \Rightarrow \tilde{C}_v = \tilde{C}_p - R$$

$$(\tilde{C}_p - R)(T_2 - T_1) = 0$$

$$\left(\frac{7}{2}R - R\right)(T_2 - 350 \text{ K}) = 0$$

$$20,785 \text{ J/K} \cdot (T_2 - 350 \text{ K}) = 0$$

$$T_2 = 350 \text{ K}$$

(c) no variazione di entalpia

$$\Delta H = \tilde{C}_p dT = 0$$

$$\text{ma } \tilde{C}_p \neq 0 \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow T_2 = T_1 = 350 \text{ K}$$

4  $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

$T_{\text{fusione Cu, Hg}} = -38,9^\circ\text{C} = 236,25\text{K}$   $T_{\text{fus}}$  a  $500 \text{ atm}$ ?

$\Delta_{\text{fus}} \hat{H} = 2,82 \text{ cal/g}$

$P_2 = 500 \text{ atm} = 50,6625 \text{ Pa} \cdot 10^6$

$\rho_{\text{Hg}(s)} = 14,19 \text{ kg/l}$

$\rho_{\text{Hg}(e)} = 13,69 \text{ kg/l}$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} \hat{H}}{T \Delta \hat{V}}$

$\hat{V}_{\text{Hg}(e)} = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}(e)}} = \frac{1}{13,69 \text{ kg/l}} = 73,046 \cdot 10^{-3} \text{ l/kg} = 73,046 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$

$\hat{V}_{\text{Hg}(s)} = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}(s)}} = \frac{1}{14,19 \text{ kg/l}} = 70,47 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$

$\Delta \hat{V} = \hat{V}_{\text{Hg}(e)} - \hat{V}_{\text{Hg}(s)} = 2,576 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$

$\Delta_{\text{fus}} \hat{H} = 2,82 \text{ cal/g} = 11,7888 \text{ J/g}$

$dP = \frac{\Delta_{\text{fus}} \hat{H}}{\Delta \hat{V}} \cdot \frac{dT}{T}$

$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} \hat{H}}{\Delta \hat{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta P \Delta \hat{V}}{\Delta_{\text{fus}} \hat{H}}$

$T_2 = e^{\frac{\Delta P \Delta \hat{V}}{\Delta_{\text{fus}} \hat{H}}} \cdot T_1 = e^{\frac{(50,6625 \cdot 10^6 - 101325) \text{ Pa} \cdot 2,576 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}}{11,7888 \text{ J/g}}} \cdot 236,25\text{K}$   
 $= 236\text{K} = -36,2988^\circ\text{C}$

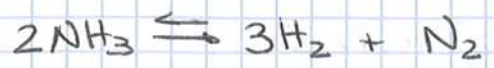
**6**

	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
T <sub>c</sub>	405,6	126,2	33,3	K
P <sub>c</sub>	11,3	33,5	12,8	atm
Δ <sub>f</sub> G <sup>0</sup> <sub>300</sub>	6,49	0	0	Kcal/mole

T = 300 K P = 300 atm = 303,975 bar

Lewis - Randall n NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> all'eq.

n NH<sub>3</sub> iniziale = 1 mole



	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
R = $\frac{P}{P_c}$	26,54	8,955	23,6375

	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
T <sub>r</sub> = $\frac{T}{T_c}$	1,233	3,961	15,015

$\phi^*$	0,85	0,97	1,18
----------	------	------	------

(grafico)

per approssimazione di Lewis Randall  $\phi_z^* \approx \phi_z$

$a_c = \frac{f_c}{P^0} = \frac{\phi_c y_c P}{P^0} = \frac{\phi_c^* y_c P}{P^0}$

$K^0 = \frac{a_{N_2} a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} = \frac{\phi_{N_2}^* y_{N_2} P \cdot (\phi_{H_2}^* y_{H_2} P)^3}{(\phi_{NH_3}^* y_{NH_3} P)^2} \cdot \frac{P^0^2}{P^0 P^0^3}$

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	TOT
z	1	-	-	1
eq	1-2x	3x	x	1+2x

$K^0 = \frac{x}{1+2x} \phi_{N_2}^* \left( \frac{3x}{1+2x} \phi_{H_2}^* \right)^3 P^2 \cdot \frac{1}{P^0^2}$

$\left( \phi_{NH_3}^* \frac{1-2x}{1+2x} \right)^2$

controlla quale  $x_1$  e quale  $x_2$  va bene

$$1 - 2x_1 = -0,4036 \notin (0,1)$$

$$1 - 2x_2 = 0,18158$$

$\Rightarrow$  all'equilibrio

$$n_{\text{NH}_3} = 1 - 2x = 0,18158 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = x = 0,40921 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 3x = 1,22763 \text{ mol}$$

$$= n \left( P_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) \int_{V_2}^F \frac{1}{V - nb} - n^2 \frac{a}{V^2} dV =$$

$$= n \left( P_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) \ln \frac{V_F - nb}{V_2 - nb} +$$

$$- n^2 a \left( -\frac{1}{V_F} + \frac{1}{V_2} \right) =$$

$$= 10^{-5} \text{ mol} \left( 4,6684 \text{ Pa} + \frac{8,1 \cdot 10^4 \frac{\text{Nm}^2}{\text{mol}^2}}{\left( 500 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2} \right) \left( 500 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 10^{-5} \text{ mol} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}} +$$

$$- (10^{-5} \text{ mol})^2 \cdot 8 \cdot 10^4 \frac{\text{Nm}^2}{\text{mol}^2} \left( \frac{1}{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} - \frac{1}{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) =$$

$$= -0,03757 \text{ J} - (-6,4 \cdot 10^{-3} \text{ J}) = -0,032 \text{ J}$$



$$x_{H_2O} = \frac{1}{1 + n_s/n_a} = 0,998948$$

$$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O} x_{H_2O}$$

$\Rightarrow 1$  perché ideale

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0} \Rightarrow P_{H_2O} = P = a_{H_2O} P^0 = 0,998948 \text{ atm}$$

**4**  $P = 2 \text{ bar}$

$$T_{fus} = 80^\circ\text{C}$$

$$\Delta_{fus}H = 347 \text{ J/g}$$

$$S^0 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

} naffabene  
puro

soluz. equidivale

~~...~~

$$\tilde{C}_p = 166 \text{ J/molK}$$

di naffabene + toluene

$$-\ln(\gamma) = \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right)$$

6

$$P = P_0 e^{\left(\frac{-Mgz}{RT}\right)}$$

$$\begin{cases} P_0 = 101325 \text{ Pa} \\ T = 15^\circ\text{C} \\ M = 29 \text{ g/mol} \\ g = 9,81 \text{ m/s}^2 \\ z = ? \end{cases}$$

$$T_{\text{eb}} = 90^\circ\text{C}$$

→ tabella del vapore saturo

$$T = 90^\circ\text{C} \Rightarrow P = 0,07014 \text{ MPa} = 0,07014 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$e^{-\frac{Mgz}{RT}} = \frac{P}{P_0}$$

$$-\frac{Mgz}{RT} = \ln \frac{P}{P_0}$$

$$z = - \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \frac{RT}{Mg} = - \ln \left( \frac{0,07014 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} \right) \frac{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot (15 + 273,15) \text{ K}}{29 \text{ g/mol} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}$$

$$= 3,0977 \text{ km}$$