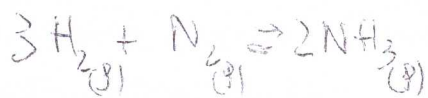


ESERCIZIO 8



de ho $\Delta H_{\text{REAL}}^\circ$ e $\Delta S_{\text{REAL}}^\circ$ espresse

(1)

per unità di mole di AMMONIACA FORMATA

DEVO DIVIDERE PER DUE LA REAZIONE, QUINDI:



$$\Delta G^\circ = -46180 + 298,15 \cdot 100 = -16375 \text{ J/mol}$$

Esprimo ΔH° in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ e ΔS° in $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ così ottengo

ΔG° in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

AVREI ANCHE POTUTO ANALIZZARE LA REAZIONE:



$$\text{NEL 1° CASO } -16375 \cdot 1 = -16375 \text{ J}$$

$$\text{NEL 2° CASO } -16375 \cdot 2 = -32750 \text{ J}$$

$$1^\circ \text{ CASO } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$2^\circ \text{ CASO } 2\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow \sqrt{K_p} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

in effetti nel 1° caso $K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}}$; nel 2° caso

QUINDI $\bar{K}_p = K_p^2$ TUTTE E DUE LE STRADE SONO

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}; T = 298,15 \text{ K}$$

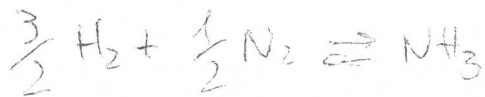
$$K_p = 741,85$$

$$K_p = (741,85)^2$$

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \bar{K}_p$$

PERCORRIBILI!

CONSIDERA LA SEGUENTE REAZIONE:



$$n_i: \quad 3 \quad 1 \quad /$$

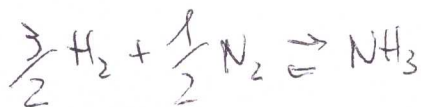
$$P_i: \quad 3 \cdot 0,24 \quad 0,24 \quad /$$

$$P_e: \quad 0,73-3x \quad 0,24-x \quad 2x$$

(PRENDO A RIFERIMENTO N_2)

$$P_e: \quad 3 \cdot 0,24-3x \quad 0,24-x \quad 2x$$

$$P_e: \quad 3(0,24-x) \quad (0,24-x) \quad 2x$$



$$n_i: \quad 30 \quad 10 \quad /$$

$$P_i: \quad 3 \cdot 2,4 \quad 2,4 \quad /$$

$$P_e: \quad 7,3-3x \quad (2,4-x) \quad 2x$$

$$P_e: \quad 3 \cdot 2,4-3x \quad (2,4-x) \quad 2x$$

$$P_e: \quad 3 \cdot (2,4-x) \quad (2,4-x) \quad 2x$$

$$V = 100 \text{ l} \quad T = 298,15$$

$$P_i V = n_i R T \quad \text{QUINDI 2 PARITÀ}$$

DI V E T P È PROPORZIONALE A n POSSO ragionare direttamente anche con la P_i

$$P_i = \frac{n_i R T}{V}$$

$Q_i = 0$ PERCHÉ $P_{\text{NH}_3} = 0$
QUINDI SI SPOSTA VERSO DESTRA

$$K_P = \frac{2x}{[3(0,24-x)]^{3/2} (0,24-x)^{1/2}} \Rightarrow \frac{(3)^{3/2}}{2} \cdot K_P = \frac{x}{(0,24-x)^2}$$

$$\text{L'EQUAZIONE È } 1927,38 = \frac{x}{(0,24-x)^2}$$

$$1927,38 x^2 - 926,14 x + 111 = 0$$

$$K_P = \frac{2x}{[3(2,4-x)]^{3/2} (2,4-x)^{1/2}} \Rightarrow \frac{(3)^{3/2}}{2} K_P = \frac{x}{(2,4-x)^2}$$

$$\text{L'EQUAZIONE È } 1927,38 = \frac{x}{(2,4-x)^2}$$

$$1927,38 x^2 - 9252,4 x + 11101,7 = 0$$

3

$$\frac{926,14 \pm \sqrt{(926,14)^2 - 4 \times 111 \times 1927,38}}{2 \times 1927,38} = \frac{926,14 \pm \sqrt{1978,57}}{2 \times 1927,38}$$

$$\frac{924,14 \pm 44,48}{3854,76} \begin{cases} 0,251 \text{ NON ACCETTABILE} \\ \boxed{0,228} \text{ ACCETTABILE} \end{cases}$$

$$X = 0,228 \text{ Atm}$$

all'equilibrio $P_{NH_3} = 2 \times 0,228 = 0,456 \text{ Atm}$

$$\eta = \frac{0,456}{0,48} = 0,95$$

95%

$$P_{H_2} = 0,73 - 3 \times 0,228 = 0,046 \text{ Atm}$$

$$P_{N_2} = 0,24 - 0,228 = 0,012 \text{ Atm}$$

$$P_{tot} = 0,514 \text{ Atm}$$

$$\frac{9252,4 \pm \sqrt{(9252,4)^2 - 4 \times 11101,7 \times 1927,38}}{2 \times 1927,38} = \frac{9252,4 \pm \sqrt{118,12}}{2 \times 1927,38}$$

$$\frac{9252,4 \pm 4,25}{3854,76} \begin{cases} 2,4013 \text{ NON ACCETTABILE} \\ \boxed{2,3991} \text{ ACCETTABILE} \end{cases}$$

$$X = 2,3991$$

$$\eta = \frac{4,7983}{4,8} = 0,99 \quad 99\%$$

ALL'EQUILIBRIO

$$P_{NH_3} = 2 \times 2,3991 = 4,798 \text{ Atm}$$

$$P_{H_2} = 7,3 - 3 \times 2,3991 = 0,102 \text{ Atm}$$

$$P_{N_2} = 2,4 - 2,3991 = 0,0009 \text{ Atm}$$

$$P_{tot} = 4,93 \text{ Atm}$$

QUANDO CAMBIO T CAMBIA LA K_P :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}; \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right]$$

CONSIDERARE (4)
 ΔH° COSTANTE
IN QUESTO RANGE
DI T (298-373)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \text{È UNA APPROSSIMAZIONE}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{46180}{8,314} \left[\frac{373,15 - 298,15}{373,15 \times 298,15} \right]$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -5555,6 \left(\frac{75}{111254,67} \right) = -3,745$$

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,0236$$

$$K_2 = 17,5$$

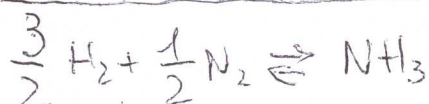
ADesso $V = 100 \text{ L}$ $T = 373,15 \text{ K}$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

$$K_P = 17,5$$

(5)

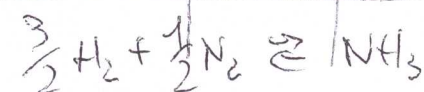


3	1	/
0,919	0,306	/
3(0,306-x)	(0,306-x)	2x

$$3 \times 0,306 = 0,919$$

$$1) \frac{(3)^{3/2}}{2} \cdot 17,5 = \frac{x}{(0,306-x)^2}$$

$$2) \frac{(3)^{3/2}}{2} \cdot 17,5 = \frac{x}{(3,06-x)^2}$$



30	10	/
9,19	3,06	/
3(3,06-x)	(3,06-x)	2x

$$1) 45,46 (0,306-x)^2 = x$$

$$2) 45,46 (3,06-x)^2 = x$$

$$1) 45,46 x^2 - 29,82 x + 4,256 = 0$$

$$2) 45,46 x^2 - 273,21 x + 425,6 = 0$$

$$\frac{28,82 \pm \sqrt{(28,82)^2 - 4 \times 45,46 \times 4,256}}{90,82} \Rightarrow \frac{28,82 \pm 7,52}{90,82} \quad \begin{array}{l} 0,339 \text{ NON ACC.} \\ \boxed{0,234} \text{ ACC.} \end{array} \quad (6)$$

$$\frac{278,21 \pm \sqrt{(278,21)^2 - 4 \times 45,46 \times 425,6}}{90,82} \Rightarrow \frac{278,21 \pm 23,81}{90,82} \quad \begin{array}{l} 3,33 \text{ NON ACC.} \\ \boxed{2,8} \text{ ACC.} \end{array}$$

$$M_1 = \frac{0,468}{0,612} = 0,764 \quad 76,4 \%$$

$$M_2 = \frac{5,6}{6,12} = 0,915 \quad 91,5 \%$$

VEDIAMO COME OPERARE SULLA P_{TOT} RELATIVAMENTE AL 1° CASO VISTO

$\bar{x}$ = frazione molare
x = moli

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} = \frac{P_{TOT} \bar{x}_{NH_3}}{P_{TOT}^{3/2} \cdot P_{TOT}^{1/2} \bar{x}_{H_2}^{-3/2} \cdot \bar{x}_{N_2}^{-1/2}} = \frac{1}{P_{TOT}} \cdot \frac{\bar{x}_{NH_3}}{\bar{x}_{H_2}^{-3/2} \cdot \bar{x}_{N_2}^{-1/2}}$$

all'equilibrio $x_{H_2} = \frac{(3-3x)}{M_{TOT}} = \frac{3(1-x)}{M_{TOT}} = \boxed{3 \cdot x_{N_2}}$ infatti $x_{N_2} = \frac{1-x}{M_{TOT}}$

$$x_{NH_3} = 1 - 3x_{N_2} - x_{N_2} = \boxed{1 - 4x_{N_2}} \quad \text{QUINDI } K_p = \frac{1}{P_{TOT}} \cdot \frac{(1 - 4\bar{x}_{N_2})}{3^{3/2} \cdot \bar{x}_{N_2}^{-3/2} \cdot \bar{x}_{N_2}^{-1/2}}$$

$$K_p = \frac{1}{P_{TOT}} \cdot \frac{(1 - 4\bar{x})}{3^{3/2} \cdot \bar{x}^2} \quad 3^{3/2} \cdot K_p = \frac{1}{P_{TOT}} \cdot \frac{1 - 4\bar{x}}{\bar{x}^2}$$

SAPPIAMO CHE A 298,15 $K_p = 741,85$ E ADESSO CONOSCIAMO LA COMPOSIZIONE ALL'EQUILIBRIO E LA P_{TOT} ALL'EQUILIBRIO RELATIVAMENTE AL 1° CASO VISTO:

$$P_{TOT}(\text{all'equilibrio}) = 0,514 \text{ Atm.}$$

$$V = 100 \text{ L} \quad T = 298,15 \quad M_{H_2} = 3; M_{N_2} = 1$$

$$3^{3/2} \cdot 741,85 \cdot 0,514 \cdot \bar{x}^2 = 1 - 4\bar{x}$$

$$1981,34 \bar{x}^2 + 4\bar{x} - 1 = 0$$

RISOLVENDO QUESTA EQUAZIONE

(7)

$1981,3 \bar{x}^2 + 4\bar{x} - 1 = 0$ SI RITROVERÀ $\bar{x}$ che è la frazione molare di N_2 che ovviamente coincide con quella già trovata. Ma se adesso variamo la P_{tot} all'equilibrio per esempio raddoppiandola l'equazione cambia:

$$3^{\frac{3}{2}} \cdot K_p \cdot 2 \cdot 0,514 \bar{x}^2 = 1 - 4\bar{x}$$

$$3962,7 \bar{x}^2 + 4\bar{x} - 1 = 0$$

$$\bar{x} = \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 4 \cdot 3962,7}}{2 \times 3962,7} = \frac{-4 \pm 125,86}{2 \times 3962,7} \quad \begin{matrix} -0,016 \\ \boxed{0,0153} \end{matrix}$$

la frazione molare di $N_2 = 0,0153$

" " $H_2 = 3 \times 0,0153 = 0,0461$

" " $NH_3 = 1 - 0,0153 - 0,0461 = \boxed{0,938}$

PRIMA LA FRAZIONE MOLARE DI NH_3 ^{ERA} $= \frac{0,456}{0,514} = 0,897$ adesso è $0,938$

QUINDI AUMENTARE LA P_{eq} HA DETERMINATO UNO SPOSTAMENTO DELLA REAZIONE VERSO DESTRA.