

Prova scritta del 27 novembre 2018

1) Un recipiente della capacità di 1.00 L e contenente un gas A alla pressione di 10.0 kPa viene connesso ad un altro recipiente avente il volume di 3.00 L con all'interno un gas B a 20.0 kPa. La temperatura dei recipiente è la stessa. Calcolare qual è la pressione totale e le frazioni molari di ciascun gas nella miscela.

- a) $p_t=17.5$ kPa, $x_A=0.143$, $x_B=0.857$
- b) $p_t=32.7$ kPa, $x_A=0.345$, $x_B=0.655$
- c) $p_t=21.3$ kPa, $x_A=0.581$, $x_B=0.419$
- d) $p_t=9.8$ kPa, $x_A=0.857$, $x_B=0.143$

soluzione

Dalle relazioni $n_A = \frac{p_A V_A}{RT} = \frac{1 \cdot 2028}{T}$ e $n_B = \frac{p_B V_B}{RT} = \frac{7 \cdot 2167}{T}$ si ottiene $n_t = \frac{8 \cdot 4195}{T}$. Dalla relazione $p_t V_t = n_t RT$ si ottiene $p_t = 1.75 \times 10^4$ Pa. Inoltre $x_A = \frac{1 \cdot 2028}{8 \cdot 4195} = 0.14286$.

2) Qual è la densità dell'azoto molecolare (MM = 28.01g mol⁻¹) gassoso presente in un contenitore di 50 L a 126.85 °C ed avente una pressione di 20 atm?

- a) 12.53gL⁻¹
- b) 17.07gL⁻¹
- c) 23.18gL⁻¹
- d) 28.08gL⁻¹

soluzione

Si usi la relazione $\delta = \frac{p(MM)}{RT} = 17.069$ gL⁻¹

3) Alla T di 373 K, una mole di ossigeno segue un ciclo secondo il motore ideale di Carnot. Si espande isotericamente al doppio del volume iniziale, poi adiabaticamente fino a tre volte il volume iniziale poi viene compresso a metà del volume raggiunto e quindi adiabaticamente fino a tornare allo stato iniziale. Assunto $\gamma=1.4$, calcolare il lavoro totale e il rendimento del ciclo stesso.

- a) +115.72 J, 10%
- b) -321.84 J, 15%
- c) -113.12 J, 18%
- d) 0.0 J, 23%

soluzione

Consideriamo i quattro stadi separatamente:

- i) Espansione isoterma a $T=T_1$, da V_1 a $V_2=2V_1$: $w_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -RT_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -RT_1 \log(2)$;
 $q_1 = -w_1$
- ii) Espansione adiabatica da V_2 a $V_3=3V_1$ (la T passa da T_1 a T_2): $q_2=0$, $w_2 = C_{V,m}(T_2 - T_1)$
- iii) Compressione isoterma a $T=T_2$, da $V_3=3V_1$ a $V_4=\frac{3}{2}V_1$: $w_3 = -\int_{V_3}^{V_4} p dV = -RT_2 \log\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = RT_2 \log(2)$;
 $q_3 = -w_3$
- iv) Compressione adiabatica da V_4 a V_1 (la T passa da T_2 a T_1): $q_4=0$, $w_4 = C_{V,m}(T_1 - T_2) = -w_2$
Si ha che $w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = R \log(2)(T_2 - T_1)$ mentre il rendimento del ciclo $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ con $T_1=373$ K. Per trovare T_2 si usa l'equazione:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{2V_1}{3V_1}\right)^{1.4-1} = 0.85028$$

da cui $T_2=0.85028T_1=317.15$ K. Con questi dati si ottiene $w = -319.84$ J e $\eta=0.14879$.

- 4) Quale delle seguenti affermazioni non è vera riguardo ad un sistema che ha raggiunto la temperatura critica?
- Il sistema deve essere chiuso
 - Il sistema può essere descritto come un fluido omogeneo
 - La temperatura critica dipende dalla pressione**
 - Non esiste superficie di separazione tra liquido e vapore
- 5) Una mole di gas perfetto viene scaldata in modo isobaro fino a raggiungere un volume doppio di quello iniziale. Viene quindi fatta espandere isotermicamente fino a quando la pressione viene dimezzata. Infine a seguito di un raffreddamento isocoro si ritorna alla temperatura iniziale. Quale è la variazione di entropia totale?
- 11.53 JK⁻¹**
 - 15.72 JK⁻¹
 - 21.13 JK⁻¹
 - 0.0 JK⁻¹

soluzione

Si utilizzi il fatto che S è una funzione di stato e si consideri la espansione isoterma che porta il sistema dallo stato iniziale allo stato finale. Indicando con 1, 2, e 3, lo stato iniziale, intermedio e finale rispettivamente, valgono le seguenti relazioni: $pV_1=RT_1$, $pV_2=2pV_1=RT_2$, e $\frac{p}{2}V_3=RT_1$. Facendo il rapporto tra le ultime due relazioni si ottiene $\frac{V_3}{V_1} = 4$. Si ottiene quindi $\Delta S = R \int_{V_1}^{V_3} \frac{dV}{V} = R \log\left(\frac{V_3}{V_1}\right) = R \log(4) = 11.526 \text{ JK}^{-1}$.

- 6) A quanto ammonta il lavoro fatto nella reazione di 1 mole di Ni a 75°C in un recipiente aperto: $\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4 \text{(g)}$. Assumere un comportamento ideale per i gas. $R = 8.31 \text{ J/K mol}$
- $1.80 \times 10^3 \text{ J}$
 - $8.68 \times 10^3 \text{ J}$**
 - $-1.80 \times 10^3 \text{ J}$
 - $-8.68 \times 10^3 \text{ J}$

soluzione

Si usa la relazione $w = -p\Delta V = -\Delta nRT$ con $\Delta n = -3$. Si ottiene: $w = -(1 - 4) \times 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times (273.15 + 75)\text{K} = 8.6794 \times 10^3 \text{ J}$.

- 7) Utilizzando le costanti critiche ed il principio degli stati corrispondenti, determinare la pressione ridotta di 3 mol di ossigeno contenute in un recipiente di 60 L alla temperatura di 27 °C. Le costanti di van der Waals per l'ossigeno sono $a=1.36 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$ e $b=3.18 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$.
- 0.01253
 - 0.02469**
 - 0.00584
 - 0.05953

soluzione

Si usino le relazioni: $V_c = 3b = 0.095400 \text{ L mol}^{-1}$; $p_c = \frac{a}{27b^2} = 49.811 \text{ atm}$, e $T_c = \frac{8a}{27Rb} = 154.42 \text{ K}$. Da questi si ottiene: $T_r = \frac{T}{T_c} = 1.9437$, e $V_r = \frac{V_m}{V_c} = 209.64$. Usando l'equazione:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

si ottiene $p_r = 0.024695$.

- 8) Una sfera del diametro di 50 cm contiene una miscela di Ne ed Ar al 50% in volume. La temperatura è di 20 °C e la pressione risulta essere 2 bar. Calcolare la percentuale in peso dei due gas nella miscela.

- a) 14.76% Ne
- b) 66.44% Ar**
- c) 72.05% Ne
- d) 54.09% Ar

soluzione

Si noti come la percentuale in volume sia pari alla frazione molare, ovvero $\frac{n_{Ne}}{n_t} = 0.50$. Dobbiamo quindi calcolare il numero totale di moli di gas, n_t . Il volume della sfera è pari a $V = \frac{1}{6}\pi d^3 = 65.450$ L, da cui, usando l'equazione del gas ideale si ottiene $n_t = \frac{pV}{RT} = 5.3708$ mol. Usando le masse atomiche di Ne e Ar, si ottiene quindi $m_{Ne} = 54.191$ g e $m_{Ar} = 107.28$ g. Da questi dati si ottiene $\%m_{Ne} = 0.33561$ e $\%m_{Ar} = 0.66439$.

- 9) Nella combustione del benzene in un recipiente a volume costante a 25°C si liberano 780.5 kcal mol⁻¹. Quale sarebbe la quantità di calore che si libererebbe se la combustione avvenisse a pressione costante?
- a) -780.5 kcal mol⁻¹
 - b) -781.4 kcal mol⁻¹**
 - c) -779.6 kcal mol⁻¹
 - d) mancano dati per risolvere il problema

soluzione

Si usa la relazione: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ dove per la reazione: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta n = -\frac{3}{2}$. Quindi:

$$\Delta H = 780.5 \text{ kcal mol}^{-1} - \frac{3}{2} \times 1.9871 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = -781.39 \text{ kcal mol}^{-1}$$

- 10) Stabilire se $dq = \left(\frac{RT}{p}\right)dp - RdT$ è un differenziale esatto e se lo è il corrispondente rapporto $\frac{dq}{T}$
- a) sono ambedue differenziali esatti
 - b) dq è un differenziale esatto e $\frac{dq}{T}$ non lo è
 - c) $\frac{dq}{T}$ è un differenziale esatto e dq non lo è**
 - d) nessuno dei due è un differenziale esatto

soluzione

$dq = \left(\frac{RT}{p}\right)dp - RdT$ non è un differenziale esatto dal momento che $\left(\frac{\partial \frac{RT}{p}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$ mentre $\left(-\frac{\partial R}{\partial p}\right)_T = 0$. Il rapporto $\frac{dq}{T}$ è un differenziale esatto

- 11) La capacità termica dell'ossigeno, in unità di $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, nell'intervallo di temperatura compreso tra 300 K e 1200 K è data dalla seguente relazione:

$$C_P(T) = 25.72 + 12.98 \times 10^{-3}T - 38.62 \times 10^{-7}T^2$$

Calcolare la variazione di entropia quando una mole di $\text{O}_2(\text{g})$ è riscaldata a pressione costante da 400K a 1000K.

- a) $8.95 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- b) $12.43 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- c) $18.86 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- d) $29.73 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**

soluzione

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) \frac{dT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T} = a \log \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{2}(T_f^2 - T_i^2)$$

Usando i valori $a=25.72\text{JK}^{-1}$, $b = 12.98 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}$ e $c = -38.62 \times 10^{-7}\text{JK}^{-3}$, $T_i=400\text{ K}$ e $T_f=1000\text{K}$, si ottiene $\Delta S=29.733\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

- 12) Dei seguenti criteri di spontaneità di un processo solo uno si applica alle condizioni di temperatura e pressione costante ($x, y=T, p$):

- a) $dS_{x,y} \geq 0$
- b) $dU_{x,y} \leq 0$
- c) $dG_{x,y} \leq 0$
- d) $dA_{x,y} \leq 0$

- 13) Calcolare $\Delta_r G^\circ$ per la reazione: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$, sapendo che: $\Delta_f G^\circ$ per $\text{SO}_3(\text{g}) = -370.4\text{ kJmol}^{-1}$ e $\Delta_f G^\circ$ per $\text{SO}_2(\text{g}) = -300.4\text{ kJmol}^{-1}$.

- a) -70 kJ
- b) $+70\text{ kJ}$
- c) -140 kJ
- d) $+140\text{ kJ}$

soluzione

Dal momento che $\Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0.0\text{ kJmol}^{-1}$, avremo che:

$$\Delta_r G^\circ = 2 \times \Delta_f G^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] - 2 \times \Delta_f G^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -140\text{ kJmol}^{-1}$$

- 14) Un campione (A) di 35.0 g di acqua alla temperatura di 25.0°C viene mescolato con un campione (B) di 160.0g di acqua a 86.0°C, in un recipiente adiabatico. Sapendo che la capacità termica molare a pressione costante dell'acqua è $75.3\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, calcolare la variazione di entropia totale dell'intero sistema.

- a) 1.6 JK^{-1}
- b) 3.2 JK^{-1}
- c) 2.0 JK^{-1}
- d) 7.3 JK^{-1}

soluzione

$n_A = \frac{35.0\text{g}}{18.016\text{g/mol}} = 1.9444\text{mol}$; $n_B = 8.8889\text{ mol}$. La temperatura finale si ottiene dalla relazione:

$$T_f = \frac{n_A T_{i,A} + n_B T_{B,i}}{n_A + n_B} = 75.051^\circ\text{C}$$

Quindi:

$$\Delta S_A = n_A C_{p,m} \log \left(\frac{T_f}{T_{A,i}} \right) = 22.721\text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m} \log \left(\frac{T_f}{T_{B,i}} \right) = -20.723\text{ J/Kmol}$$

Quindi $\Delta S_t = \Delta S_A + \Delta S_B = 1.9983\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

15) Un campione di 6.0 mol di un gas ideale monoatomico viene riscaldato a volume costante da 17.0°C a 35.0°C. Calcolare la variazione di entropia.

- a) 1.1 JK⁻¹
- b) 4.5 JK⁻¹
- c) 7.2 JK⁻¹
- d) 10.8 JK⁻¹

soluzione

Dal momento che il gas è monoatomico, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$. Si ha che:

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nC_{V,m} \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 6.0\text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \log\left(\frac{273.15 + 35.0\text{K}}{273.15 + 17.0\text{K}}\right) \\ &= 4.5037\text{J/K}\end{aligned}$$