

Problema 17 Chemical Equilibrium

La seguente reazione in fase gassosa $I_2 \rightarrow 2 I$ si realizza secondo i dati in tabella

T (K)	1073	1173
$P(I_2)$ iniziale (atm)	0,0631	0,0684
$P(I_2 + I)$ finale (atm)	0,0750	0,0918

a) calcolare ΔG° , ΔH° , ΔS° a 1100 K

Poiché all'inizio si ha: $I_2 + I_2$

e alla fine si ha: $I_2 + I + I$ (all'equilibrio)

La differenza (d) tra la pressione iniziale e finale è la metà della pressione di I: $P(I)_{\text{finale}} = 2 d$.

D'altra parte la pressione finale di I_2 si ottiene da: $P(I_2)_{\text{finale}} = P(I_2)_{\text{iniziale}} - d$

T (K)	1073	1173
differenza (d) (atm)	0,0119	0,0234
$P(I)$ finale (atm)	0,0238	0,0468
$P(I_2)$ finale (atm)	0,0512	0,0450

Da questi dati si può ricavare la K_p alle due temperature. Ricordando che $K_p = \frac{P^2(I)}{P(I_2)}$

T (K)	1073	1173
K_p	0,01106	0,04867

Ammettendo che ΔH° e ΔS° siano costanti in questo intervallo di temperature,

l'equazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ rappresenta una retta nel piano $\Delta G^\circ / T$.

Si può scrivere la proporzione $(\Delta H^\circ - \Delta G_1^\circ) : T_1 = (\Delta H^\circ - \Delta G_2^\circ) : T_2$

Ricordando che $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, dopo calcoli elementari si ricava $\Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = R \ln \frac{K_2}{K_1}$

nota come isobara di van't Hoff. Sostituendo i valori si ricava

$$\Delta H^\circ = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si può ricavare ΔS° :

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ \quad \Delta S^\circ = (\Delta H^\circ / T_1) + R \ln K_1$$

$$\Delta S^\circ = (155 \cdot 10^3 / 1073) + 8,31 \ln 0,01106$$

$$\Delta S^\circ = 107 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si può ricavare ΔG° a 1100 K

$$\Delta G^\circ = 155 \cdot 10^3 - (1100 \cdot 107)$$

$$\Delta G^\circ = 37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quindi a 1100 K si ha: $\Delta G^\circ = 37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 107 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

b) Calcolare la frazione molare di I quando $K_p = P_{\text{tot}}/2$.

La frazione molare di I è $x = \frac{n(I)}{n(I) + n(I_2)}$ dato che $n = P \frac{V}{RT}$ si ottiene:

$$\text{Frazione molare di I: } x = \frac{P(I)}{P(I) + P(I_2)}$$

$$K_p = \frac{P^2(I)}{P(I_2)} = \frac{P(I_2) + P(I)}{2}$$

$$\frac{P(I)}{P(I_2) + P(I)} = \frac{P(I_2)}{2P(I)}$$

$$\frac{P(I)}{P(I_2) + P(I)} = \frac{P(I_2) + P(I) - P(I)}{2P(I)}$$

$$2 \frac{P(I)}{P(I_2) + P(I)} = \frac{P(I_2) + P(I)}{P(I)} - \frac{P(I)}{P(I)}$$

sostituendo x si ottiene

$$2x = \frac{1}{x} - 1$$

$$2x^2 + x - 1 = 0 \quad \text{Risolvendo } x \text{ si ottiene la frazione molare cercata}$$

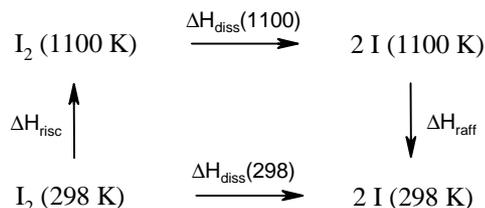
$$x = 0,5$$

c) Calcolare l'energia di legame di I_2 a 298 K

L'energia di legame è l'energia necessaria per rompere il legame, quindi il ΔH della seguente reazione in fase gassosa $I_2 \rightarrow 2 I$

Al punto a) abbiamo ricavato il ΔH di dissociazione a 1100 K. $\Delta H^\circ(1100) = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$

Per ricavare il ΔH di dissociazione a 298 K, si consideri la seguente trasformazione:



per cui

$$\Delta H_{\text{diss}}(298) = \Delta H_{\text{riscaldamento}} + \Delta H_{\text{diss}}(1100) + \Delta H_{\text{raffreddamento}}$$

Ricordando che, per una molecola biatomica a T elevate, $C_v = 3/2 R_{(\text{traslaz})} + R_{(\text{rotaz})} + R_{(\text{vibraz})}$

e che $C_p = C_v + R$ si ha $C_p(I_2) = 9/2 R$

Per una molecola monoatomica a T elevate, invece, $C_v = 3/2 R_{(\text{traslaz})}$ quindi $C_p(I) = 3/2 R$

Si può quindi scrivere:

$$\Delta H_{\text{diss}}(298) = 9/2 R \Delta T + \Delta H_{\text{diss}}(1100) - 2 \cdot 3/2 R \Delta T$$

$$\Delta H_{\text{diss}}(298) = 155 \cdot 10^3 + 3/2 \cdot 8,31 \cdot 802$$

$$\Delta H_{\text{diss}}(298) = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) Calcolare la lunghezza d'onda della radiazione necessaria per dissociare I_2 a 298 K.

$$\text{Dalla } E = h \nu \text{ si ricava } E = \frac{h c}{\lambda} \text{ e quindi } \lambda = \frac{h c}{E}$$

$$\text{Sostituendo i dati si ottiene } \lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{165 \cdot 10^3} = 725 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{Quindi } \lambda = 725 \text{ nm}$$

e) Calcolare la resa quantica del processo di dissociazione di I_2 in fase gassosa se un raggio laser di $\lambda = 825,8 \text{ nm}$ colpisce il sistema con potenza di $20,0 \text{ J s}^{-1}$ per $10,0 \text{ s}$ e produce $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ di I . L'energia complessiva irradiata è di 200 J . L'energia di un singolo raggio laser si ottiene dalla

$$E = h \nu \quad \text{che diventa} \quad E = \frac{h c}{\lambda}$$

$$E = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{825,8 \cdot 10^{-9}}$$

$$E = 2,407 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{energia di un singolo fotone laser})$$

Il numero di fotoni irradiati si ottiene dall'energia complessiva irradiata divisa per l'energia di un singolo fotone.

$$n = \frac{200}{2,407 \cdot 10^{-19}} = 8,309 \cdot 10^{20} \quad (\text{numero di fotoni irradiati})$$

La quantità chimica di fotoni si ottiene dividendo per il numero di Avogadro

$$\frac{8,309 \cdot 10^{20}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{moli di fotoni irradiate})$$

Le moli di I_2 dissociate sono la metà di quelle di I prodotte, quindi $n(I_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La resa quantica è il rapporto tra moli di I_2 dissociate e le moli di fotoni consumate.

$$r = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{1,38 \cdot 10^{-3}} \quad \text{si ottiene } r = 0,362$$

Soluzione proposta da
Prof. Mauro Tonellato
ITIS Natta – Padova