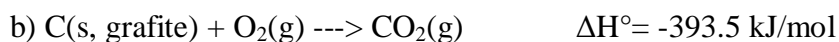
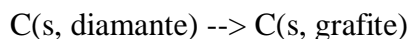


## Esercitazione del 20/11/2020\_ Squadra 2

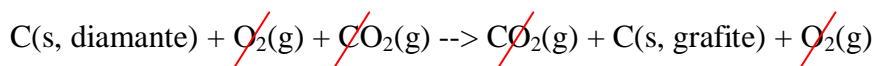
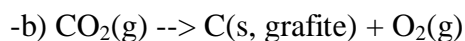
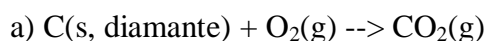
1) Determinare il  $\Delta H^\circ$  della trasformazione diamante  $\rightarrow$  grafite noto che:



R: La trasformazione per la quale ci viene chiesto di determinare il  $\Delta H^\circ$  è



Anche in questo caso possiamo sfruttare la legge di Hess, noti i valori di entalpia standard delle reazioni a) e b)



$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ_{\text{a}} - \Delta H^\circ_{\text{b}} = -395.4 + 393.5 = -1.9 \text{ kJ/mol}$$

2) 1.00 mole di  $\text{H}_2(\text{g})$  è inizialmente a 298 K e 1 atm. 1.200 kJ di calore vengono trasferiti a tale campione. Calcolare la temperatura finale del gas, la variazione di energia interna e la variazione di entalpia conseguenti a tale trasferimento a) a volume costante e b) a pressione costante, considerando il gas ideale.  $c_{\text{v,m}}^{\text{H}_2} = 20.79 \text{ J/(K mol)}$  e  $c_{\text{p,m}}^{\text{H}_2} = 29.10 \text{ J/(K mol)}$ .

R: a) A Volume costante

Dall'espressione del calore a volume costante, possiamo ricavare la variazione di temperatura del gas come

$$\Delta T = q / (n \times c_{\text{v,m}}^{\text{H}_2}) = 1200 \text{ J} / (20.79 \text{ J/(K mol)} \times 1 \text{ mol}) = 57.7 \text{ K}$$

$$\text{Ne consegue che } T_{\text{finale}} = T_{\text{iniziale}} + \Delta T = 298 \text{ K} + 57.7 \text{ K} = 355.7 \text{ K}$$

La variazione di energia interna è data da

$$\Delta E = q + W = q - P\Delta V$$

ma, in una trasformazione isocora,  $P\Delta V = 0$ , quindi la variazione di energia interna corrisponde al calore

$$\Delta E = q = 1200 \text{ J}$$

Ricaviamo, infine, la variazione di entalpia. L'entalpia è definita come  $H = E + PV$  che, impiegando la legge dei gas, può essere riscritta come  $H = E + nRT$

In una trasformazione isocora in cui non si ha variazione di quantità di sostanza, la variazione di entalpia può essere ricavata da

$$\Delta H = \Delta E + P \cancel{\Delta V} + \Delta PV = \Delta E + nR\Delta T$$

che sarà quindi pari a

$$\Delta H = 1200 \text{ J} + 1 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J/(K} \times \text{mol)} \times 57.7 \text{ K} = 1680 \text{ J}$$

b) A pressione costante

Ricaviamo la variazione di temperatura sfruttando la stessa relazione del punto a), ma impiegando la capacità termica a pressione costante  $c_{(p, m)}^{H_2}$

$$\Delta T = q / (n \times C_{p, m}^{H_2}) = 1200 \text{ J} / (29.1 \text{ J/(K mol)} \times 1 \text{ mol}) = 41.2 \text{ K}$$

$$T_{\text{finale}} = T_{\text{iniziale}} + \Delta T = 298 + 41.2 = 339.2 \text{ K}$$

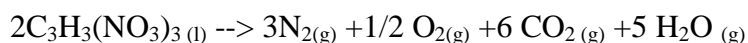
La variazione di energia interna sarà data dalla relazione

$$\Delta E = q - P\Delta V = q - nR\Delta T = 1200 - 1 \times 8.3145 \times 41.2 = 857 \text{ J}$$

Analogamente, noto che siamo a pressione costante, la variazione di entalpia sarà data dalla relazione

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V + \cancel{P \Delta V} = q - P \Delta V + P \Delta V = q = 1200 \text{ J}$$

3) Calcolare il  $\Delta H$  di reazione quando vengono fatti esplodere 10 g di nitroglicerina, secondo la reazione:



sapendo che

	$\Delta H^\circ_f$ (KJ/mol)
$C_3H_5(NO_3)_3$	-364
$CO_2$	-393.5
$H_2O$	-241.8
$N_2; O_2$	0

R: Per svolgere l'esercizio, possiamo avvalerci di una diretta conseguenza della legge di Hess, secondo la quale l'entalpia di un dato processo può essere ricavato dalla differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e quelle dei reagenti

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum \Delta H^\circ \text{ formazione prodotti} - \sum \Delta H^\circ \text{ formazione reagenti} \\ &= (3\Delta H^\circ(\text{N}_2) + 1/2\Delta H^\circ(\text{O}_2) + 6\Delta H^\circ(\text{CO}_2) + 5\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (2\Delta H^\circ(\text{C}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_3)) \\ &= [6 \times (-393.5) + 5 \times (-241.8)] - [2 \times (-364)] = -2842 \text{ kJ/2mol nitroglicerina}\end{aligned}$$

In realtà il testo del problema indica che la reazione di decomposizione avviene su 10 g di nitroglicerina, che corrispondono a 0.044 mol.

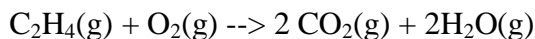
Il  $\Delta H$  sarà quindi  $-2842 \text{ kJ/2 mol} \times 0.044 \text{ mol} = -62.6 \text{ kJ}$

4) Calcolare il  $\Delta H^\circ$  di formazione dell'etilene,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ , a  $25^\circ\text{C}$  sapendo che alla stessa temperatura l'entalpia standard di combustione dell'etilene è pari a  $-1411 \text{ kJ/mol}$ , l'entalpia standard di formazione di  $\text{CO}_2(\text{g})$  è  $-393.5 \text{ kJ/mol}$  e quella di  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  è  $-285.8 \text{ kJ/mol}$ .

R: Per calcolare l'entalpia standard di formazione dell'etilene, possiamo sfruttare la diretta conseguenza della legge di Hess, secondo la quale l'entalpia di un dato processo può essere ricavato dalla differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e quelle dei reagenti

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ \text{ formazione prodotti} - \sum \Delta H^\circ \text{ formazione reagenti}$$

Come reazione, consideriamo la combustione dell'etilene, di cui conosciamo il valore di entalpia standard

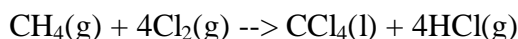


$$\begin{aligned}\Delta H^\circ \text{ combustione} &= [2\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)] \\ &= 2 \times (-395 \text{ kJ/mol}) + 2 \times (-285.8 \text{ kJ/mol}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) = -1411 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) &= +1411 \text{ kJ/mol} - 2 \times (-395 \text{ kJ/mol}) - 2 \times (-285.8 \text{ kJ/mol}) = 52 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

5) Stimare la variazione di entalpia standard associata alla reazione in cui 1.00 mol di metano reagisce con cloro producendo tetracloro-metano e acido cloridrico alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ .

Utilizzare sia le entalpie standard di formazione che le entalpie di legame.  $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4(\text{g})) = -74.81 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f(\text{HCl}(\text{g})) = -92.31 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4) = -135.44 \text{ kJ/mol}$ .  $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{C} - \text{H}) = 412 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{Cl} - \text{Cl}) = 242 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{C} - \text{Cl}) = 338 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{Cl} - \text{H}) = 431 \text{ kJ/mol}$ .

R: La reazione che stiamo considerando è la seguente



Considerando i valori entalpia di formazione di reagenti e prodotti, la variazione di entalpia standard associata può essere calcolata come segue

$$\Delta H^{\circ}\text{reazione} = [4\Delta H^{\circ}_f(\text{HCl}) + \Delta H^{\circ}_f(\text{CCl}_4)] - [4\Delta H^{\circ}_f(\text{Cl}_2) + \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4)]$$

$$= [4 \times (-92.31 \text{ kJ/mol}) + (-135.44 \text{ kJ/mol})] - [(0 \text{ kJ/mol}) + (-74.81 \text{ kJ/mol})] = -429.87 \text{ kJ/mol}$$

La variazione di entalpia della reazione in oggetto può essere calcolata anche dalle entalpie di legame come segue

$$\Delta H^{\circ}\text{reazione} = \sum \Delta H^{\circ}\text{legami rotti} - \sum \Delta H^{\circ}\text{legami formati}$$

Durante la reazione, possiamo considerare che avvengano i seguenti processi:

- a) Rottura di 4 legami C-H
- b) Rottura di 4 legami Cl-Cl
- c) Formazione di 4 legami C-Cl
- d) Formazione di 4 legami H-Cl

Il  $\Delta H^{\circ}\text{reazione}$  sarà quindi pari a:

$$\Delta H^{\circ}\text{reazione} = [(4 \times 412 \text{ kJ/mol}) + (4 \times 242 \text{ kJ/mol})] - [(4 \times 338 \text{ kJ/mol}) + (4 \times 431 \text{ kJ/mol})] = -460 \text{ kJ/mol}$$

6) Determinare la variazione di entropia associata al processo di solidificazione di 64.3 g di  $\text{H}_2\text{O}$  a  $p=1 \text{ atm}$  e  $T=0^{\circ}\text{C}$ , sapendo che il  $\Delta H_{\text{fusione}}(\text{H}_2\text{O})=6.008 \text{ kJ/mol}$

R: La variazione di entropia può essere calcolata come

$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T \quad \text{dove } q_{\text{rev}} \text{ è il calore scambiato in un processo isotermico reversibile}$$

Il processo di solidificazione, in quanto passaggio di stato, può essere considerato come un processo ISOBARO ed ISOTERMICO.

Il  $\Delta H$  associato ad un processo di questo tipo corrisponde al  $q$ , in quanto

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + \Delta PV = q - P\cancel{\Delta V} + P\cancel{\Delta V} + \Delta PV = q \quad (\Delta P=0; \Delta T=0)$$

Dal testo del problema ci viene fornito il valore dell'entalpia di fusione, associata al processo inverso a quello che dobbiamo considerare. Il valore di entalpia di solidificazione (e quindi il calore associato al processo) sarà quindi

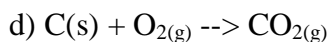
$$\Delta H_{\text{solidificazione}} = -\Delta H_{\text{fusione}} = -6.008 \text{ kJ/mol} = q$$

$$\text{Calcoliamo } \Delta S = -6.008 / 273.15 = -0.02199 \text{ kJ/mol}$$

7) Stimare se i seguenti processi hanno  $\Delta S$  positivo o negativo, assumendo che avvengano tutti a temperatura

costante:

- a)  $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$
- b)  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
- c)  $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$



R: a)  $CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(s)} \Delta S < 0$ , in quanto passiamo da uno stato più disordinato (gassoso) ad uno più ordinato (solido)

b)  $CaO(s) + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)} \Delta S < 0$ , in quanto passiamo da uno stato più disordinato (gassoso + solido) ad uno più ordinato (solido)

c)  $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \Delta S > 0$  in quanto passiamo da una situazione ordinata (solido) ad una più disordinata (ioni solvatati in soluzione, liberi di muoversi)

d)  $C(s) + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \Delta S \sim 0$ , in quanto passano da una situazione disordinata (solido + gas) ad una disordinata in modo comparabile

8) La seguente reazione è in equilibrio in condizioni standard



Determinare per quale temperatura la reazione forma spontaneamente  $CaO(s)$ , noto che

	$\Delta H^\circ_f$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/molxK)
$CaCO_3$	-1206.9	92.9
$CO_2$	-393.5	213.6
$CaO$	-635.6	39.8

R: La spontaneità di una reazione è indicata dal valore dell'energia libera di Gibbs. Nel dettaglio, quando  $\Delta G^\circ < 0$ , la reazione è spontanea, mentre con  $\Delta G^\circ > 0$ , la reazione non è spontanea.

$\Delta G^\circ$  è definito come segue

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

Nota la reazione, che risulta bilanciata, possiamo calcolare i valori di variazione di entalpia standard di reazione e di variazione di entropia standard di reazione dai valori tabulati.

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ(CaO) + \Delta H^\circ(CO_2) - \Delta H^\circ(CaCO_3) = -635.6 - 393.5 + 1206.9 = 177.8 \text{ kJ/mol}$$

Analogamente, la variazione di entropia sarà

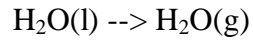
$$\Delta S^\circ_{\text{reazione}} = \Delta S^\circ(CaO) + \Delta S^\circ(CO_2) - \Delta S^\circ(CaCO_3) = 39.8 + 213.6 - 92.9 = 160 \text{ J/(Kxmol)}$$

Il testo ci chiede oltre quale valore di temperatura la reazione avviene spontaneamente, quindi con  $\Delta G^\circ < 0$

$$\Delta G^\circ < 0 \text{ quando } \Delta H^\circ_{\text{reazione}} - T \Delta S^\circ_{\text{reazione}} < 0$$

$$\text{quindi quando } T > 177.8 / 0.1605 = 1107.8 \text{ K}$$

9) L'acqua bolle a  $100^\circ\text{C}$  alla pressione di 1 atm. Sapendo che l'entalpia di formazione dell'acqua liquida è  $-285.83 \text{ kJ/mol}$ , mentre per quella gassosa è  $-241.83 \text{ kJ/mol}$ , calcolare  $\Delta S^\circ$  per il seguente processo



R: La grandezza che correla l'entalpia e l'entropia è l'energia libera.

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

Il processo in gioco è il processo di vaporizzazione (o ebollizione) dell'acqua.

$$\Delta G^\circ(\text{vap}) = \Delta H^\circ(\text{vap}) - T \Delta S^\circ(\text{vap})$$

In un passaggio di stato, la variazione di energia libera è = 0. Possiamo ricavare il  $\Delta H^\circ(\text{vap})$  dalla legge di Hess, noti il  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$  e  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$

$$\Delta H^\circ(\text{vap}) = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 0 - 241.83 + 285.84 = 44 \text{ kJ/mol}$$

$$0 = \Delta H^\circ(\text{vap}) - T \Delta S^\circ(\text{vap}) = 44 \text{ kJ/mol} - T \Delta S^\circ(\text{vap})$$

$$\Delta S^\circ(\text{vap}) = 44 \text{ kJ/mol} / 373\text{K} = 0.118 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)}$$