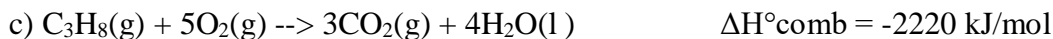


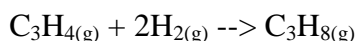
Esercitazione 11 del 27/11/2020_SQUADRA 2

1) Calcolare l'entalpia standard della reazione di idrogenazione del 1-propino a dare propano, sapendo che:

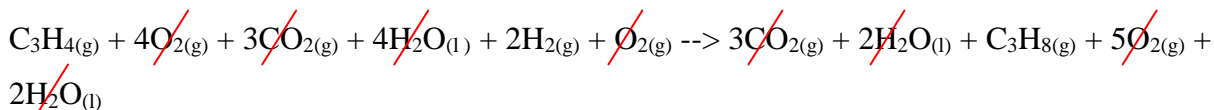
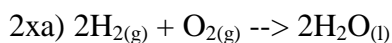
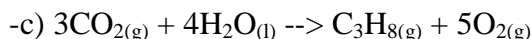
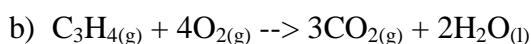


Calcolare la stessa quantità utilizzando le energie di legame: $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{C}\equiv\text{C}) = 837 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 412 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ/mol}$.

R: La reazione che dobbiamo prendere in considerazione è la seguente:



Possiamo sfruttare la legge di Hess, per determinare l'entalpia standard associata al processo di idrogenazione del propino. La combinazione lineare delle reazioni intermedie a dare la reazione di interesse sarà b) - c) + 2xa)



Il $\Delta H^\circ_{\text{idrogenazione}}$ seguirà lo stesso computo:

$$\Delta H^\circ_{\text{idrogenazione}} = \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{C}_3\text{H}_4) - \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{C}_3\text{H}_8) + 2x \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -1937 + 2220 + 2x(-285.8) = -288.2 \text{ kJ/mol}$$

Il $\Delta H^\circ_{\text{idrogenazione}}$ può essere, inoltre, ricavato dalle energie di legame, ricordandoci che

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{LEGAMI ROTTI}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{LEGAMI FORMATI}}$$

Legami rotti:

1 legame triplo C-C

2 legami H-H

Legami formati:

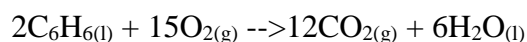
4 legami C-H

1 legame C-C

$$\Delta H^\circ_{\text{idrogenazione}} = \Delta H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) + 2x \Delta H^\circ(\text{H}-\text{H}) - 4x \Delta H^\circ(\text{C}-\text{H}) + 1 \Delta H^\circ(\text{C}-\text{C}) = (837 + 2 \times 436) - (4 \times 412 + 348) = -287 \text{ kJ/mol}$$

2) Calcolare l'entalpia standard di formazione del benzene, C_6H_6 , liquido dai seguenti dati:

$\Delta H^\circ_f(CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_f(H_2O_{(l)}) = -286.0 \text{ kJ/mol}$, e sapendo che per la reazione di combustione del benzene



si ha $\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = -6540.0 \text{ kJ}$.

R: Possiamo, anche in questo caso, sfruttare la diretta conseguenza della legge di Hess, ossia che

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{prodotti}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{reagenti})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustione}}(C_6H_6) = 6 \times \Delta H^\circ_f(H_2O_{(l)}) + 12 \times \Delta H^\circ_f(CO_{2(g)}) - 2 \times \Delta H^\circ_f(C_6H_{6(l)}) - 15 \times \Delta H^\circ_f(O_2)$$

L'incognita sarà $\Delta H^\circ_f(C_6H_{6(l)})$, che sarà calcolata come

$$\Delta H^\circ_f(C_6H_{6(l)}) = 1/2 \times (-\Delta H^\circ_{\text{combustione}}(C_6H_6) + 6 \times \Delta H^\circ_f(H_2O_{(l)}) + 12 \times \Delta H^\circ_f(CO_{2(g)})) =$$

(N.B. $\Delta H^\circ_f(O_2) = 0$, perchè allo stato elementare più stabile)

$$= 1/2 \times (+6540 + 12 \times (-393.5) + 6 \times (-286)) = +51 \text{ kJ/mol}$$

3) Determinare se la dissoluzione del nitrato di ammonio (NH_4NO_3) è spontanea a $37^\circ C$, noto che, alla stessa temperatura:

$$\Delta G^\circ_f(NH_4NO_{3(s)}) = -412.39 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(NH_4^+_{(aq)}) = -167.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(NO_3^-_{(aq)}) = -250.45 \text{ kJ/mol}$$

R: La reazione di interesse è la seguente:



Per valutare la spontaneità della reazione, ne calcoliamo il ΔG° , usando un approccio assimilabile all'applicazione della legge di Hess.

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \Sigma \Delta G^\circ_f(\text{prodotti}) - \Sigma \Delta G^\circ_f(\text{reagenti})$$

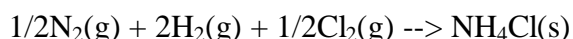
Quindi avremo

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = (\Delta G^\circ_f(NH_4^+_{(aq)}) + \Delta G^\circ_f(NO_3^-_{(aq)})) - (\Delta G^\circ_f(NH_4NO_{3(s)})) =$$

$$= (-167.66 - 250.45) - (-412.39) = -5.72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} < 0 \Rightarrow \text{REAZIONE SPONTANEA}$$

4) Valutare se la reazione di formazione del cloruro di ammonio (NH_4Cl) è spontanea a 300 K . A quale valore di temperatura $\Delta G^\circ_f(NH_4Cl) = 0$?



$$\Delta H^\circ_f(NH_4Cl_{(s)}) = -314.4 \text{ kJ/mol}; S^\circ(NH_4Cl_{(s)}) = 94.6 \text{ J/(K x mol)}; S^\circ(N_{2(g)}) = 191.5 \text{ J/(K x mol)};$$

$$S^\circ(H_{2(g)}) = 131.6 \text{ J/(K x mol)}; S^\circ(Cl_{2(g)}) = 223.2 \text{ J/(K x mol)}$$

R: Per ricavare il $\Delta G^\circ_f(NH_4Cl_{(s)})$ utilizziamo la relazione:

$$\Delta G^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) = \Delta H^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) - T \Delta S^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)})$$

$\Delta H^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)})$ è un dato del problema, mentre per calcolare $\Delta S^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)})$ utilizzeremo la relazione

$$\Delta S^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) = S^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) - [1/2 \times S^{\circ}(\text{N}_2(\text{g})) + 2 \times S^{\circ}(\text{H}_2(\text{g})) + 1/2 \times S^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{g}))] =$$

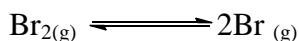
$$= 94.6 - 1/2 \times 191.5 - 2 \times 131.6 - 1/2 \times 223.2 = -375.95 \text{ J/(K x mol)} = -0.376 \text{ kJ/(K x mol)}$$

$$\Delta G^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) = -313.4 - 300 \times (-0.376) = -201.6 \text{ kJ/mol (SPONTANEA)}$$

Per calcolare il valore di temperatura al quale il $\Delta G^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) = 0$ impiegheremo la stessa relazione, lasciando come unica incognita la temperatura

$$T = \Delta H^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) / \Delta S^{\circ}f(\text{NH}_4\text{Cl(s)}) = -314.4 / -0.376 = 836 \text{ K.}$$

5) A temperature elevate Br_2 si dissocia in Br monoatomico. Calcolare K_p e K_c per l'equilibrio:



alla temperatura di 1798 K sapendo che, in un'esperienza, sono state introdotte 0.0063 moli di Br_2 in un recipiente di 2.80 L. Dopo riscaldamento a 1798 K e raggiungimento dell'equilibrio, la pressione totale nel recipiente risulta di 0.499 atm.

R: La reazione di dissociazione del $\text{Br}_{2(\text{g})}$ è già bilanciata. Il testo del problema ci fornisce il n di moli iniziali di $\text{Br}_{2(\text{g})}$ e ci indica che, dopo riscaldamento a 1798K, la reazione raggiunge l'equilibrio. Per andare incontro all'equilibrio, il reagente si consumerà, producendo prodotto in virtù del rapporto stechiometrico. Nel nostro caso, per ogni mole di $\text{Br}_{2(\text{g})}$ che si consuma, avremo 2 mol di Br(g) che si producono.

	$\text{Br}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Br}_{(\text{g})}$	
iniziale	0.0063	0
equilibrio	$0.0063-x$	$2x$

Dalla pressione totale all'equilibrio possiamo ricavare il n di moli totali nel recipiente, che sarà pari alla somma del n di moli di $\text{Br}_{2(\text{g})}$ all'equilibrio più il n di moli di Br(g) all'equilibrio.

$$n_{\text{tot}} = P \times V / (R \times T) = 0.499 \times 2.8 / (0.082 \times 1798) = 9.477 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = 0.0063 - x + 2x = 9.477 \times 10^{-3} \quad \rightarrow x = 3.177 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Br}_{2(\text{g})}\text{eq}} = 0.0063 - 3.177 \times 10^{-3} = 3.123 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Br(g)}\text{eq}} = 3.177 \times 10^{-3} \times 2 = 6.354 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Dal n di moli delle singole specie ricaviamo le loro pressioni parziali all'equilibrio, necessarie per il calcolo di K_p .

$$P_{Br_2(g)} = n_{Br_2(g)} \times R \times T/V = 3.123 \times 10^{-3} \times 0.082 \times 1798 / 2.8 = 0.164 \text{ atm}$$

$$P_{Br(g)} = n_{Br(g)} \times R \times T/V = 6.354 \times 10^{-3} \times 0.082 \times 1798 / 2.8 = 0.355 \text{ atm}$$

L'espressione della K_p sarà

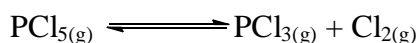
$$K_p = P_{Br(g)}^2 / P_{Br_2(g)} = 0.355^2 / 0.164 = 6.84 \times 10^{-1}$$

Dalla K_p possiamo ricavare la K_c , noto che $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

dove $\Delta n = \Sigma \text{coeff. stechiometrici prodotti} - \Sigma \text{coeff. stechiometrici reagenti}$

$$K_c = K_p / (R \times T) = 6.84 \times 10^{-1} / (0.082 \times 1798) = 4.63 \times 10^{-3}$$

6) A 573 K il pentacloruro di fosforo si dissocia secondo la reazione :



Sapendo che la costante di equilibrio a tale temperatura è $K_c = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, determinare in quale verso si sposta la reazione quando le concentrazioni iniziali delle specie implicate sono : $[PCl_5] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[PCl_3] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ e $[Cl_2] = 16.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

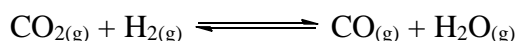
R: Per valutare in che "verso" è diretta la reazione, calcoliamo il quoziente di reazione.

Il quoziente di reazione ha la stessa espressione della K_c (o K_p), ma è calcolato con le concentrazioni molari (o pressioni parziali, o in generale le attività) fuori dalle condizioni di equilibrio. Se $Q < K_c$, allora l'equilibrio si sposterà verso destra. Se $Q > K_c$, allora l'equilibrio si sposterà verso sinistra.

$$Q = [PCl_3] \times [Cl_2] / [PCl_5] = 8.0 \times 10^{-3} \times 16.3 \times 10^{-3} / 3.5 \times 10^{-3} = 3.72 \times 10^{-2} \text{ mol/L} < K_c \implies$$

L'equilibrio sarà spostato verso DESTRA.

7) Data la reazione :



alla temperatura di 900 °C in un recipiente di 10.0 L, le pressioni parziali delle specie sono: $P_{CO} = 33.86 \text{ atm}$; $P_{H_2O} = 33.86 \text{ atm}$, $P_{CO_2} = 62.33 \text{ atm}$ e $P_{H_2} = 14.24 \text{ atm}$. Se 4.00 moli di H_2O vengono aggiunte al sistema all'equilibrio, quale sarà la pressione parziale di tutte le specie quando verrà ristabilito l'equilibrio?

R: La reazione risulta già bilanciata, quindi passiamo direttamente a calcolare la K_p .

$$K_p = [P(H_2O) \times P(CO)] / [P(H_2) \times P(CO_2)] = (33.86 \times 33.86) / (14.24 \times 62.33) = 1.292$$

Dalle pressioni parziali, noto il volume del recipiente e la temperatura in condizioni di equilibrio, ricaviamo le moli di reagenti e prodotti.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}} = P \times V / (R \times T) = 33.86 \times 10 / (0.082 \times 1173) = 3.52 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 62.33 \times 10 / (0.082 \times 1173) = 6.48 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 14.24 \times 10 / (0.082 \times 1173) = 1.48 \text{ mol}$$

Il problema indica che il sistema viene perturbato dall'aggiunta di 4 mol di acqua. L'aggiunta di un prodotto causa lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra, al fine di ripristinare le condizioni di equilibrio (K_p non varia al variare della quantità di prodotti o reagenti, ma solo della TEMPERATURA).

	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
I eq.	6.48 mol		1.48 mol		3.52 mol		3.52 mol
Pert.	6.48 mol		1.48 mol		3.52 mol		7.52 mol
II eq.	$6.48 + x \text{ mol}$		$1.48 + x \text{ mol}$		$3.52 - x \text{ mol}$		$7.52 - x \text{ mol}$

Per ricavare x , impostiamo la relazione della K_p , impiegando le nuove pressioni parziali raggiunto il nuovo equilibrio.

$$K_p = \{[(3.52-x)RT/V] \times [(7.52-x)RT/V]\} / \{[(1.48+x)RT/V] \times [(6.48+x)RT/V]\} =$$

$$= [(3.52-x) \times (7.52-x)] / [(1.48+x) \times (6.48+x)] = 1.292$$

$$\Rightarrow x = 0.707 \quad (\text{il secondo valore è } < 0, \text{ si scarta perchè darebbe dei risultati in}$$

controtendenza con quello che accade realmente all'equilibrio).

Come richiesto dal problema, calcoliamo le pressioni parziali delle specie una volta che si è ristabilito l'equilibrio.

$$P(\text{CO}_2)_{\text{n.eq}} = (6.48 + 0.707) \times 0.082 \times 1173 / 10 = 69.12 \text{ atm};$$

$$P(\text{H}_2)_{\text{n.eq}} = (1.48 + 0.707) \times 0.082 \times 1173 / 10 = 21.02 \text{ atm};$$

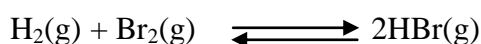
$$P(\text{CO})_{\text{n.eq}} = (3.52 - x) \times 0.082 \times 1173 / 10 = 27.05 \text{ atm};$$

$$P(\text{H}_2\text{O})_{\text{n.eq}} = (7.52 - 0.707) \times 0.082 \times 1173 / 10 = 65.53 \text{ atm}.$$

8) La reazione di sintesi dell'HBr gassoso a partire da H_2 e Br_2 gassosi, alla temperatura di 700 K, è caratterizzata da una K_c pari a 64 (scrivere e bilanciare la reazione).

Se 0.050 moli di H_2 e 0.050 moli di Br_2 vengono poste in un recipiente di volume pari a 5.0 l e il tutto viene scaldato alla temperatura di 700 K, quali saranno le pressioni parziali di tutte le specie all'equilibrio?

R: La reazione di sintesi di $\text{HBr}(\text{g})$ a partire da $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{Br}_2(\text{g})$ è la seguente



Il testo del problema ci chiede le pressioni parziali delle specie all'equilibrio, noto il valore di K_c e le moli di reagenti.

Dal valore di K_c ricaviamo K_p dalla relazione

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

dove $\Delta n = (\sum \text{coefficienti stechiometrici prodotti} - \sum \text{coefficienti stechiometrici reagenti})$

in questo caso $\Delta n = 0$, quindi $K_c = K_p$.

$$K_p = [P(\text{HBr})]^2 / [P(\text{H}_2) \times P(\text{Br}_2)]$$

Per ricavare le pressioni parziali delle specie all'equilibrio, imposteremo uno schema analogo a quello dell'esercizio precedente.

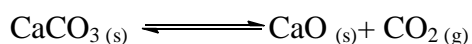
	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{Br}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HBr}(\text{g})$
inizio	0.05		0.05		//
equilibrio	$0.05 - x$		$0.05 - x$		$2x$

$K_p = (2x)^2 / (0.05 - x)^2 \implies x_1 = 0.04; x_2 = 0.067$ (N.B scartiamo 0.067, perchè $0.05 - 0.067$ darebbe un valore < 0 e ciò non può accadere)

$$P(\text{HBr}) = (2 \times 0.04) \times 0.082 \times 700/5 = 0.918 \text{ atm};$$

$$P(\text{H}_2) = P(\text{Br}_2) = (0.05 - 0.04) \times 0.082 \times 700/5 = 0.115 \text{ atm}$$

9) In un contenitore chiuso del volume di 6 l, sono posti 15 g di carbonato di calcio (PF: 100.09 g/mol). Il tutto viene scaldato alla temperatura di 1500 K, alla quale si osserva la decomposizione del sale secondo la reazione:



Quando viene raggiunto l'equilibrio, la quantità di reagente decomposto è pari al 30% di quella iniziale. Calcolare la K_p e la K_c della reazione e le masse dei reagenti/prodotti all'equilibrio.

R: Per svolgere l'esercizio, per prima cosa calcoliamo il n di moli di carbonato di calcio, facendo il rapporto tra la m(g) e il peso formula

$$n\text{CaCO}_3 = 15/100.05 = 0.150 \text{ mol}$$

Per determinare la K_p e la K_c abbiamo bisogno di conoscere la "quantità" di reagenti e prodotti all'equilibrio. Il testo del problema indica che, al raggiungimento dell'equilibrio, il 30% del CaCO_3 risulterà decomposto. Ne consegue che, all'equilibrio, avremo:

$$n\text{CaCO}_{3\text{eq}} = 0.150 \times 70/100 = 0.105 \text{ mol}$$

$$n\text{CaO}_{\text{eq}} = n\text{CO}_{2\text{eq}} = 0.150 \times 30/100 = 0.045 \text{ mol}$$

Le espressioni della K_p e della K_c avranno la seguente forma.

$$K_p = P(\text{CO}_2)$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

N.B. Le attività dei solidi (e dei liquidi) puri sono pari ad 1, quindi CaCO_3 e CaO non compaiono nell'espressione delle costanti di equilibrio.

$$K_p = 0.045 \times 0.082 \times 1500/6 = 0.9225 \text{ atm};$$

$$K_c = 0.045 / 6 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$