

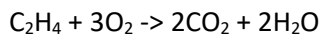
Esercitazione 10 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 20/11/2020

10.1 Calcolare il ΔH di formazione dell'etilene, $C_2H_4(g)$, a 25° sapendo che alla stessa temperatura l'entalpia standard di combustione dell'etilene è pari a -1411 kJ/mol , l'entalpia standard di formazione di $CO_2(g)$ è -393.5 kJ/mol e quella di $H_2O(l)$ è -285.8 kJ/mol (quella per ossigeno è 0).

Vogliamo: $\Delta H_f(C_2H_4)$: $2C + 4H \rightarrow C_2H_4$

Sappiamo che la reazione della **combustione** (reazione con ossigeno, che porta sempre E_xO_y e un resto) di etilene è: $C_2H_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (ossidi di C e H)

Dopo bilanciare:

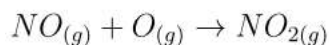


$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reazione}}^\circ &= \sum \Delta H_{f,\text{prodotti}}^\circ - \sum \Delta H_{f,\text{reagenti}}^\circ = \\ &= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) - \left(\Delta H_f^\circ(C_2H_{4(g)}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(O_{2(g)}) \right)\end{aligned}$$

Vogliamo $\Delta H_f(C_2H_4)$, abbiamo $\Delta H_f(CO_2)$, $\Delta H_f(H_2O)$, $\Delta H_f(O_2) = 0$, $\Delta H_{\text{reazione}}$ (combustione di etilene)

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(C_2H_{4(g)}) &= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta H_{\text{reazione}}^\circ \\ &= 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-285.8 \text{ kJ/mol}) + 1411 \text{ kJ/mol} = 52 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

10.3 Calcolare la variazione di entalpia della seguente reazione



sapendo che:

- a) $NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)} \quad \Delta H^0 = -198.9 \text{ kJ/mol}$
- b) $O_{3(g)} \rightarrow \frac{3}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H^0 = -142.3 \text{ kJ/mol}$
- c) $O_{2(g)} \rightarrow 2O_{(g)} \quad \Delta H^0 = 495.0 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta_r H = \sum H(\text{prodotti}) - \sum H(\text{reagenti})$$

$$\Delta_r H = H_f(\text{NO}_2) - H_f(\text{NO}) - H_f(\text{CO})$$

* Sappiamo che reazione a:

$$\Delta H^a = H_f(\text{NO}_2) + H_f(\text{CO}_2) - H_f(\text{NO}) - H_f(\text{CO}_3)$$

$$\hookrightarrow H_f(\text{NO}_2) = \Delta H^a - H_f(\text{CO}_2) + H_f(\text{NO}) + H_f(\text{CO}_3)$$

$$\hookrightarrow \Delta_r H = \Delta H^a - H_f(\text{CO}_2) + \cancel{H_f(\text{NO})} + H_f(\text{CO}_3) - \cancel{H_f(\text{NO})} - H_f(\text{CO})$$

* reazione b:

$$\Delta H^b = \frac{3}{2} H_f(\text{O}_2) - H_f(\text{CO}_3)$$

$$\hookrightarrow H_f(\text{CO}_3) = \frac{3}{2} H_f(\text{O}_2) - \Delta H^b$$

$$\hookrightarrow \Delta_r H = \Delta H^a - H_f(\text{CO}_2) + \frac{3}{2} H_f(\text{O}_2) - \Delta H^b - H_f(\text{CO})$$

$$= \Delta H^a + \frac{1}{2} H_f(\text{O}_2) - \Delta H^b - H_f(\text{CO})$$

* reazione c:

$$\Delta H^c = 2 H_f(\text{CO}) - H_f(\text{O}_2)$$

$$\hookrightarrow H_f(\text{CO}) = \frac{1}{2} \Delta H^c + \frac{1}{2} H_f(\text{O}_2)$$

$$\hookrightarrow \Delta_r H = \Delta H^a + \frac{1}{2} \cancel{H_f(\text{O}_2)} - \Delta H^b - \frac{1}{2} \Delta H^c - \frac{1}{2} \cancel{H_f(\text{O}_2)}$$

$$= \Delta H^a - \Delta H^b - \frac{1}{2} \Delta H^c = -198,9 - (-142,3) - \frac{1}{2} (495,0) = -304,1 \text{ kJ/mol}$$

-304,1 kJ/mol

10.3 Determinare la variazione di entalpia per la reazione C(diamante) -> C(grafite) sapendo che la ΔH per la combustione di diamante è -395.2 kJ/mol e per grafite -395.4 kJ/mol . Quale è la forma più stabile visto che ΔG è ca. -2 kJ/mol ? Perché si può osservare la forma meno stabile?

Vogliamo sapere ΔH_r per la reazione C(diamante) -> C(grafite)

$$\Delta H_r = H_f(C_{\text{grafite}}) - H_f(C_{\text{diamante}})$$

Non abbiamo H_f , ma abbiamo ΔH_r per la combustione:

$$\Delta H^1: C(\text{diamante}) + O_2 \rightarrow CO_2; \quad \text{quindi } \Delta H^1 = H_f(CO_2) - H_f(C_{\text{diamante}}) - H_f(O_2)$$

$$\rightarrow H_f(C_{\text{diamante}}) = H_f(CO_2) - \Delta H^1 - H_f(O_2)$$

$$\Delta H^2: C(\text{grafite}) + O_2 \rightarrow CO_2; \quad \text{quindi } \Delta H^2 = H_f(CO_2) - H_f(C_{\text{grafite}}) - H_f(O_2)$$

$$\rightarrow H_f(C_{\text{grafite}}) = H_f(CO_2) - \Delta H^2 - H_f(O_2)$$

$$\Delta H_r = H_f(C_{\text{grafite}}) - H_f(C_{\text{diamante}})$$

$$\Delta H_r = H_f(CO_2) - \Delta H^2 - H_f(O_2) - [H_f(CO_2) - \Delta H^1 - H_f(O_2)] = H_f(CO_2) - \Delta H^2 - H_f(O_2) - H_f(CO_2) + \Delta H^1 + H_f(O_2)$$

$$\Delta H_r = \Delta H^1 - \Delta H^2 = -395.2 \text{ kJ/mol} - (-395.4 \text{ kJ/mol}) = +0.2 \text{ kJ/mol}$$

Quindi la reazione è endotermica. Per dire quale forma è più stabile -> ΔG

Visto che $\Delta G < 0$ grafite è più stabile. Comunque, l'energia di attivazione per la trasformazione da diamante in grafite è molto alta e quindi diamante è "stabile", vuol dire che questa reazione è molto lenta.

10.4 Un matraccio ha un volume di 250 ml e viene riempito con un gas ideale a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Il gas viene compresso rapidamente a 4,05 bar. Calcolare il volume e la temperatura dopo la compressione e il lavoro necessario ($k = 1.40$). Cosa succede con la energia usata?

Non possiamo usare la legge dei gas ideali, ma l'equazione degli adiabati:

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K$$

$$V_2 = (P_1/P_2)^{1/k} * V_1 = (1,013\text{bar}/4,05\text{bar})^{1/1.4} * 250 \text{ ml} = \underline{92,71\text{ml}}$$

Per calcolare la temperatura possiamo usare la legge dei gas ideali:

$$PV = nRT \rightarrow$$

$$n_1 = n_2$$

$$P_1 V_1 / RT_1 = P_2 V_2 / RT_2$$

$$T_2 = P_2 V_2 / P_1 V_1 * T_1 = 4,05\text{bar} / 1,013\text{bar} * 92,71\text{ml} / 250\text{ml} * (273+25)\text{K} = \underline{441.8\text{K}}$$

Per calcolare del lavoro dobbiamo anche usare l'equazione degli adiabati perché descrive il processo (W non dipende dallo stato ma dal processo):

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K \rightarrow P_1 V_1^K = P V^K$$

$$\rightarrow P(V) = P_1 * V_1^K * V^{-K} \quad k... \text{ il coefficiente degli adiabti}$$

$$W' = p_1 V_1^\kappa \int_{V_2}^{V_1} dV V^{-\kappa} = p_1 V_1^\kappa \frac{1}{-\kappa+1} V^{-\kappa+1} \Big|_{V_2}^{V_1} = \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa} [V_1^{1-\kappa} - V_2^{1-\kappa}]$$

$$*V_1^\kappa = V_1^1 * V_1^{\kappa-1}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{p_1 V_1^\kappa V_1^{1-\kappa}}{1-\kappa} [V_1^{1-\kappa} - V_2^{1-\kappa}] = \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[1 - \left\{ \frac{V_2}{V_1} \right\}^{1-\kappa} \right] \\ &\stackrel{(2.1)}{=} \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[1 - \left\{ \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \right\}^{1-\kappa} \right] = \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \right] \\ &= \underline{30.7 \text{ J}} . \end{aligned}$$

$$W = 1,013 \text{ bar} * 250 \text{ ml} / (1-1.4) * [1 - (1.013/4.05)^{(-0.4/1.4)}] = 307 \text{ bar} * \text{ml} = 307 * 10^5 \text{ Pa} * \text{ml} = 307 * 10^5 \text{ N/m}^2 * 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3; 1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l} \rightarrow 1 \text{ ml} 10^{-3} * 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ Nm} = 1 \text{ J} \rightarrow$$

$$W = 307 * 10^{-1} \text{ J} = \underline{30.7 \text{ J}}$$

La energia? Non abbiamo un calore, perché la compressione succede rapidamente -> Q = 0, quindi il cambiamento di energia è pari al lavoro W.

$$\Delta U = Q - W = Q + W' = W' > 0 \implies \Delta T = \frac{\Delta U}{m_1 c_V} > 0 .$$

10.5 1,00 mole di H₂(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(H₂)_{V,m} = 20.79 J/(K mol) e c(H₂)_{P,m} = 29.10 J/(K mol).

(a) volume costante

$$\Delta T = q / (n * c_V) = 1200 \text{ J} / (1,00 \text{ mol} * (20,79 \text{ J/K/mol}))$$

$$\Delta T = \frac{q}{n c_{V,m}^{H_2}} = \frac{1200 \text{ K}}{1.00 \text{ mol} \cdot 20.79 \text{ J/(K mol)}} = 57.7 \text{ K}$$

$$T_{fin} = 298 \text{ K (temperatura ambiente)} + 57,7 \text{ K} = \underline{355,7 \text{ K}}$$

$$E = W + Q; \text{ per il gas ideale sappiamo che } W = -P \Delta V = -P \cdot 0 = 0$$

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

$$H = E + PV$$

Visto che abbiamo il gas ideale possiamo usare quella legge $PV=nRT$

$$H = E + nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + nR\Delta T = q + nR\Delta T = 1200 \text{ J} + 1.00 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 57.7 \text{ K} = 1680 \text{ J}$$

(b)

$$\Delta T = q/(n \cdot c_p) = 1200 \text{ J} / (1.00 \text{ mol} \cdot 20.79 \text{ J/K/mol})$$

$$\Delta T = \frac{q}{n c_{p,m}} = \frac{1200 \text{ J}}{1.00 \text{ mol} \cdot 29.10 \text{ J/(K mol)}} = 41.2 \text{ K}$$

$$T_{\text{fin}} = 298 \text{ K} + 41.2 \text{ K} = \underline{\underline{339.2 \text{ K}}}$$

$$\Delta H = q = 1200 \text{ J} \quad \Delta H = \Delta E + nR\Delta T ;; \Delta E = q - nR\Delta T \text{ (giù)}, \Delta H = q - nR\Delta T + nR\Delta T = q$$

$$\Delta E = q - P_{\text{ext}}\Delta V = q - nR\Delta T = 1200 \text{ J} - 1.00 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 41.2 \text{ K} = 857 \text{ J}$$