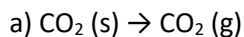


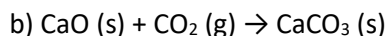
Esercitazione 11 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 27/11/2020

11.1 Stimare se i seguenti processi hanno ΔS positivo o negativo, assumendo che avvengano tutti a temperatura costante:



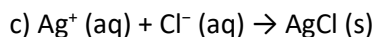
in $\text{CO}_2 (\text{s})$ solido, le molecole sono ordinate, invece in $\text{CO}_2 (\text{g})$ sono molto libere di muoversi e così per questo processo **l'ordine** si aumenta $\rightarrow \Delta S > 0$

*in generale lo stato di aggregazione $s(\text{solido}) < s(\text{liquidi}) << s(\text{gas})$



abbiamo $\Delta S < 0$; perché tra i reagenti abbiamo una mole di gas, tra i prodotti invece 0.

*in generale: per le reazioni con gas, sono più importanti le moli dei gas



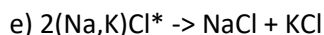
gli ioni possono muoversi in soluzione abbastanza liberi, invece nel sale sono su posizioni fisse quindi con un ordine molto alta

\rightarrow siccome l'ordine si aumenta, l'entropia si abbassa $\Delta S < 0$



\rightarrow siccome l'ordine si abbassa, l'entropia si aumenta $\Delta S > 0$

L'entropia si riferisce al numero dei microstati.



*significa che è la stessa struttura di NaCl/KCl , la posizione del metallo però può essere casuale Na oppure K

Es. in NaCl : Na Cl Na Cl Na (lo stesso per KCl)

In $2(\text{Na,K})\text{Cl}$: M Cl M Cl M Cl M può essere Na oppure K

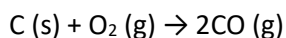
Quindi per es. per una sequenza di tre M: Na Na Na, Na Na K, Na K Na, K Na Na, $3 \times (\text{KKNa})$, K K K

In $2(\text{Na,K})\text{Cl}$ sono quindi tantissimi microstati! S molto alta

In NaCl e KCl invece c'è solo uno microstato! S molto bassa (1)

$\Delta S < 0$

11.2 Stimare per la seguente reazione ΔS e ΔH e discutere la sua spontaneità:

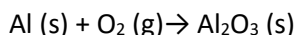


S: tra i reagenti abbiamo una mole di gas, tra i prodotti invece due; quindi $S(\text{prodotti}) > S(\text{reagenti}) \rightarrow \Delta S > 0$

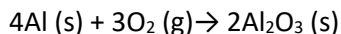
H: dobbiamo considerare la stabilità delle molecole/legami che si rompono e che si formano, in questo caso saranno più stabile i legami nel prodotto, legami(prodotti) più stabili che legami(reagenti) quindi $H(\text{prodotti}) < H(\text{reagenti}) \rightarrow \Delta H < 0$

Spontaneità: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, siccome $\Delta H < 0$; $-T\Delta S < 0$; quindi ΔG negativo per ogni temperatura. Per ogni temperatura questa reazione sarà spontanea.

11.3 Per la reazione



Bilanciare e prevedere qualitativamente i segni della variazione di entalpia ed entropia e discutere la spontaneità della reazione in funzione della temperatura – è la reazione spontanea e a quale temperatura si cambia la spontaneità della reazione? ($\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1675.7 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = 50.92 \text{ J/(Kmol)}$, $S^\circ(\text{Al}(\text{s})) = 28.3 \text{ J/(K mol)}$, $S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205.07 \text{ J/(Kmol)}$)



Spontaneità: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$H: \Delta H = \Sigma H(\text{prodotti}) - \Sigma H(\text{reagenti}) = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - 0 = \underline{-1675,7 \text{ kJ/mol}}$$

$$S: \Delta H = \Sigma S(\text{prodotti}) - \Sigma S(\text{reagenti}) = S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - 2S^\circ(\text{Al}(\text{s})) - \frac{3}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 50,92 \text{ J/Kmol} - 2*28,3 \text{ J/Kmol} - \frac{3}{2}*205,07 \text{ J/Kmol} = \underline{-313 \text{ J/Kmol}}$$

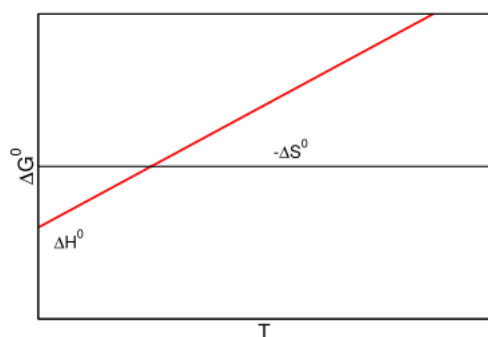
***valori molari: possiamo anche moltiplicare $\Delta H/\Delta S$ con mol; così l'unità sarebbero kJ (ΔH) e J/K (ΔS), va bene lo stesso (questo caso con $\Delta H/\Delta S$ che sono molari è più preciso perché non è dato una certa quantità di sostanza)**

siccome $\Delta H < 0$; $-T\Delta S > 0$; quindi ΔG dipende dalla temperatura

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$$

per T basse $[-T\Delta S]$ sarà piccolo quindi siccome $\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$, la reazione sarà spontanea

per T alte $[-T\Delta S]$ sarà grande e positivo ($\Delta S < 0$), più grande di ΔH , $\Delta G > 0$, la reazione non svolge, invece la reazione inversa (la decomposizione dell'ossido) sarà spontanea



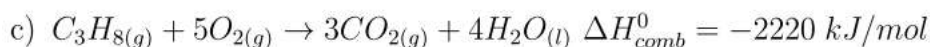
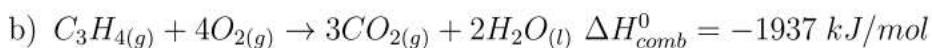
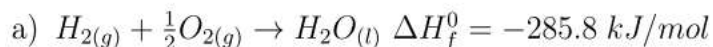
Possiamo quindi anche calcolare la temperatura quando si cambia il segno di ΔG

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S \rightarrow T = -\Delta H / \Delta S = -(-1675,7 \cdot 10^3 \text{ J/mol}) / (-313 \text{ J/Kmol}) = 5353,7 \text{ K}$$

Quindi $T < 5353,7 \text{ K}$ la reazione $4\text{Al (s)} + 3\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$ sarà spontanea

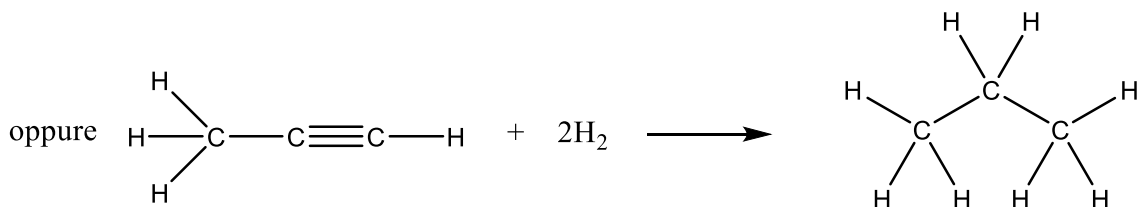
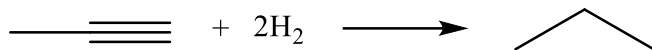
Mentre $T > 5353,7 \text{ K}$ la reazione inversa $2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} \rightarrow 4\text{Al (s)} + 3\text{O}_2 \text{ (g)}$ sarà spontanea

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



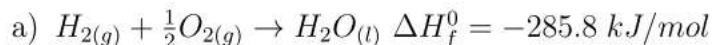
Calcolare la stessa quantità utilizzando le energie di legame: $\Delta H_{bond}^0(\text{C}\equiv\text{C}) = +837 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{bond}^0(\text{C}-\text{C}) = +348 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{bond}^0(\text{C}-\text{H}) = +412 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{bond}^0(\text{H}-\text{H}) = +436 \text{ kJ/mol}$

La reazione sarà



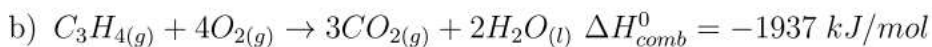
$$\Delta H_r = \Sigma H(\text{prodotti}) - \Sigma H(\text{reagenti}) = \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_4) - 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2)$$

Non sappiamo i valori di ΔH_f^0 quindi dobbiamo usare la legge di Hess:



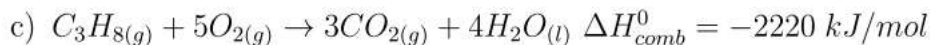
$$\Delta H_a = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 0,5 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{H}_2) \longrightarrow \Delta H_f^0(\text{H}_2) = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 0,5 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_a$$

Vediamo che questo porta un valore che possiamo usare per calcolare ΔH_r , manca però ancora i valori per propano e propino; dobbiamo fare la stessa cosa per reazione b e c:



$$\Delta H_b = 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_4) \longrightarrow$$

$$\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_4) = 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_b$$



$$\Delta H_c = 4 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) \text{ ---->}$$

$$\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) = 4 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_c$$

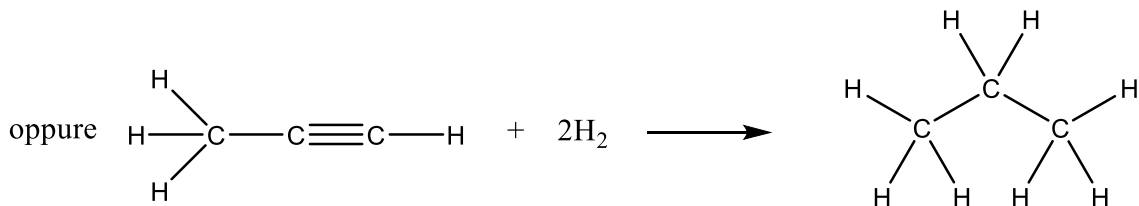
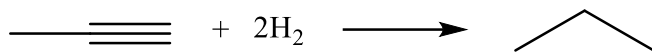
Così abbiamo tutti i valori per calcolare ΔH_r :

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_4) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) - 2 * \Delta H_f^0(\text{H}_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= (4 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_c) \\ &\quad - (2 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 4 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_b) \\ &\quad - 2 * (\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 0,5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= 4 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_c \\ &\quad - 2 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 4 * \Delta H_f^0(\text{O}_2) + \Delta H_b \\ &\quad - 2 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{O}_2) + 2 * \Delta H_a \end{aligned}$$

$$\Delta H_r = 2 * \Delta H_a + \Delta H_b - \Delta H_c = 2 * (-285,8/\text{mol}) + (-1937\text{kJ/mol}) - (-2220\text{kJ/mol}) = \underline{-289 \text{ kJ/mol}}$$



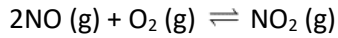
*** ($\Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}\equiv\text{C}) = +837 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}-\text{C}) = +348 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}-\text{H}) = +412 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{bond}}^0(\text{H}-\text{H}) = +436 \text{ kJ/mol}$) $\Delta H_{\text{bond}}^0 = \text{H(atomi)}-\text{H(legame)}$ quindi la reazione teoretica $\text{A}-\text{A} \rightarrow \text{A} + \text{A}$

La formazione di un legame porta sempre energia! Quindi questi valori sopra descrivono la rottura di questo legame perché sono positivi.

Per calcolare ΔH_r alla base dei legami:

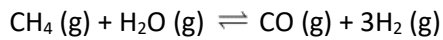
$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Sigma\text{H}(\text{prodotti}) - \Sigma\text{H}(\text{reagenti}) = \Sigma\text{H}(\text{legami che si formano}) - \Sigma\text{H}(\text{legami che si rompono}) \\ &= \Sigma\text{H}(\text{legami che si rompono}) - \Sigma\text{H}(\text{legami che si formano}) \text{ perché***} \\ &= \Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}\equiv\text{C}) + 2 * \Delta H_{\text{bond}}^0(\text{H}-\text{H}) - 4 * \Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}-\text{H}) - \Delta H_{\text{bond}}^0(\text{C}-\text{C}) \\ &= (+837 \text{ kJ/mol}) + 2 * (+436 \text{ kJ/mol}) - 4 * (+412 \text{ kJ/mol}) - (+348\text{kJ/mol}) \\ &= \underline{-287 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

11.5 La seguente reazione ha a 25°C ha una $K_p = 117$. Determinare se la reazione è all'equilibrio quando le pressioni parziali dei gas sono pari a $p(\text{NO}) = 1.0 \text{ atm}$, $p(\text{O}_2) = 2.0 \text{ atm}$ e $p(\text{NO}_2) = 10 \text{ atm}$. Sennò, in che direzione evolverà?



Settimana prossima

11.6 Considerare la seguente reazione:



Sapendo che si tratta di un processo **endotermico**, valutare l'effetto delle seguenti azioni sull'equilibrio:

- a) aumento della pressione totale a temperatura costante $V \text{ REAGENTI}$ (1 PRODOTTO H₂O)
- b) aumento della temperatura a pressione costante ~~V REAGENTI~~
- c) aggiunta di $\text{H}_2 (\text{g})$ $V \text{ REAGENTI}$ $V \text{ PROD}$
- d) aumento del volume totale $V \text{ PROD}$

10.7 Un'inquinante si scioglie 100 volte meglio in esano che in acqua. 1 mmol è sciolto in 100 ml acqua. Valutare quale modo è meglio per pulire l'acqua:

- a) Estrazione 1 volta con 100 ml esano
- b) Estrazione 2 volte con 50 ml esano
- c) Estrazione 10 volte con 10 ml esano

Settimana prossima