

Esercizi Termodinamica

Energia Libera di Gibbs

★ *Esercizio 8 - Entropia*

Si è messo in contatto con un fornello un grande recipiente contenente acqua e a 25°C sono stati trasferiti all' acqua in maniera reversibile 100J di energia sottoforma di calore. Calcolare la variazione di entropia dell'acqua.

SVOLGIMENTO

Mentre si fornisce calore al sistema, la temperatura rimane costante, perciò la variazione di entropia è data dalla seguente formula:

$$DS = q_{\text{rev}}/T$$

Sappiamo che :

$$q_{\text{rev}} = 100 \text{ J (calore fornito al sistema) e che } T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$$

Quindi si ha:

$$DS = 100\text{J}/298\text{K} = +0,336 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropia dell'acqua aumenta per effetto dell'afflusso di calore



★ *Esercizio 9 - Entropia e passaggi di stato*

Calcolare l'entropia standard di vaporizzazione e l'entropia standard di fusione dell'acqua rispettivamente al punto di ebollizione e di fusione sapendo che $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

SVOLGIMENTO

Per calcolare la variazione di entropia di una sostanza che subisce una transizione di stato,

bisogna tenere conto di tre fattori:

- 1) Durante la transizione di stato la Temperatura si mantiene costante
- 2) Il trasferimento di calore è reversibile
- 3) La transizione avviene a pressione costante, perciò:

Considerato che $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$, quindi $q_{\text{rev}} = \Delta H$ si avrà $\Delta S = \Delta H / T$

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_{\text{vap}} / T_{\text{eb}} = [40,7 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000(\text{J/kJ})] / 373\text{K} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{fus}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} = [6,01 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000(\text{J/kJ})] / 273\text{K} = 22,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'entropia di una sostanza aumenta sia nel processo di fusione che in quello di vaporizzazione.



★ *Esercizio 10 - Energia Libera*

Si calcoli la variazione dell'energia libera molare per il seguente processo:



- a) a 10°C
- b) a 0°C

$$\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ_{\text{fus}} = 22,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

SVOLGIMENTO

Un processo spontaneo a T e P costanti è caratterizzato da una diminuzione di energia libera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- a) $\Delta G = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1} - 283\text{K} \times 22,0 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $\Delta G = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1} - 273\text{K} \times 22,0 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0$

La fusione è spontanea a 10°C, mentre a 0°C acqua e ghiaccio sono in equilibrio.



★ *Esercizio 11 - Spontaneità reazioni*

Calcolare la temperatura alla quale è termodinamicamente possibile che il carbonio riduca l'ossido di ferro (III) a ferro metallico, mediante la reazione:



Dati: $\text{DH}^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{DH}^\circ_{\text{f}}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\text{S}^\circ_{\text{m}}(\text{Fe}, \text{s}) = 27,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\text{S}^\circ_{\text{m}}(\text{CO}_2, \text{g}) = 213,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $\text{S}^\circ_{\text{m}}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = 87,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\text{S}^\circ_{\text{m}}(\text{C}, \text{s}) = 5,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

SVOLGIMENTO

La reazione è spontanea quando l'energia libera della reazione è negativa

$$\text{DG}^\circ_{\text{r}} = \text{DH}^\circ_{\text{r}} - T\text{DS}^\circ_{\text{r}} < 0 \quad \text{Ne deriva che} \quad T > \text{DH}^\circ_{\text{r}} / \text{DS}^\circ_{\text{r}}$$

Ricordiamo che l'entalpia standard di formazione degli elementi è zero

$$\begin{aligned} \text{DH}^\circ_{\text{r}} &= 3\text{DH}^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\text{DH}^\circ_{\text{f}}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= 3 \text{ mol } (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \text{ mol } (-824,2 \text{ kJ mol}^{-1}) = 467,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$



★ *Esercizio 11 - Spontaneità reazioni*

Al contrario per gli elementi l'entropia standard molare non è nulla

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_r &= [4 S^\circ_m(\text{Fe, s}) + 3 S^\circ_m(\text{CO}_2, \text{g})] - [2 S^\circ_m(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 S^\circ_m(\text{C, s})] = \\ &= [4 \text{ mol} \times 27,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \text{ mol} \times 213,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] - \\ &\quad - [2 \text{ mol} \times 87,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \text{ mol} \times 5,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 558,4 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

$$T > \Delta H^\circ_r / \Delta S^\circ_r = 467,9 \text{ kJ} / (0,554 \text{ kJ K}^{-1}) = 838 \text{ K}$$

$$T > 838 \text{ K}$$



★ *Esercizio 12 - Energia Libera standard di Formazione*

Si calcoli l'energia libera standard di formazione del benzene a 25°C, considerando i seguenti dati:

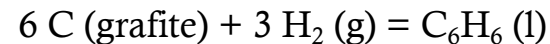
$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$S_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 173,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S_m^\circ(\text{C, grafite}) = 5,740 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

SVOLGIMENTO

La reazione da considerare è;



$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_m^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) - [6 \Delta H_f^\circ (\text{C, grafite}) + 3 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2, \text{g})] = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_f^\circ = S_m^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) - [6 S_m^\circ (\text{C, grafite}) + 3 S_m^\circ (\text{H}_2, \text{g})] = -253 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_m^\circ = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \times (-0,253 \text{ kJ mol}^{-1}) = +124 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reazione di formazione del benzene non è spontanea. In condizioni standard il

benzene è termodinamicamente instabile rispetto agli elementi, tuttavia esiste e si può conservare indefinitamente senza che si decomponga.



★ *Esercizio 13 – Reazioni - Calore*

La reazione di ossidazione del glucosio è la seguente:



Si libera energia sottoforma di calore. Poiché è un processo che avviene a pressione costante, il calore prodotto è uguale all'entalpia della reazione.

$$\begin{aligned} \text{DH} &= [6 \text{DH}^\circ_f (\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \text{DH}^\circ_f (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [\text{DH}^\circ_f (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6 \text{DH}^\circ_f (\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [6 (-393,5 \text{kJ/mol}) + 6 (-285,8 \text{kJ/mol})] - [-1273,3 \text{kJ/mol} + 0] = \end{aligned}$$

$$(-2361 - 1714,8 + 1273,3) \text{kJ/mol} = -2802,5 \text{kJ/mol}$$

la metà di questa energia è utilizzata per mantenere la temperatura corporea a 37°C

$$\text{Calore assorbito dal corpo} = (2802,5 \text{kJ/mol})/2 = 1401,3 \text{kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Moli di glucosio per mantenere la temperatura corporea} &= 5083 \text{kJ} / (1401,3 \text{kJ/mol}) \\ &= 3,547 \text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{Grammi richiesti} = 3,547 \text{mol} \times 180,16 \text{g/mol} = 639,1 \text{g glucosio}$$



★ *Esercizio 14 – Spontaneità*

Alla formula bruta $C_4H_{10}O$ corrispondono diverse molecole. Due di queste sono il 2-butanolo e l'etere dietilico.

- 1) Determinare il calore latente di evaporazione di ciascuno
- 2) Determinare la variazione di entropia per la condensazione di ognuno
- 3) Qual é il punto di ebollizione di ognuno?

SVOLGIMENTO

1) Il calore latente di evaporazione è la variazione di entalpia che accompagna l'evaporazione di una mole di liquido alla pressione di 1 atm.

Il processo a cui facciamo riferimento è il seguente:



$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_f \text{ (gas)} - \Delta H^\circ_f \text{ (liquido)}$$

$$\text{2-butanolo } \Delta H_{\text{vap}} = -292,8 \text{ kJ/mol} + 342,6 \text{ kJ/mol} = 49,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Etere dietilico } \Delta H_{\text{vap}} = -252,1 \text{ kJ/mol} + 279,5 \text{ kJ/mol} = 27,4 \text{ kJ/mol}$$

2) Il processo di condensazione è il passaggio da gas a liquido, opposto a quello precedente.

$$\Delta S_{\text{cond}} = S^\circ_f \text{ (liquido)} - S^\circ_f \text{ (gas)}$$



★ *Esercizio 14 – Spontaneità*

2-butanolo: $\Delta S_{\text{cond}} = 214,9 \text{ J/K} \times \text{mol} - 359,5 \text{ J/K} \times \text{mol} = -144,6 \text{ J/K} \times \text{mol}$

Etere dietilico: $\Delta S_{\text{cond}} = 172,4 \text{ J/K} \times \text{mol} - 342,7 \text{ J/K} \times \text{mol} = -170,3 \text{ J/K} \times \text{mol}$

3) La temperatura di ebollizione si ricava considerando che durante il passaggio di stato c'è un equilibrio tra la fase liquida e la fase vapore, per cui:

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T_b \Delta S_{\text{vap}} = 0$$

Da cui si ricava:

$$T_b = \Delta H_{\text{vap}} / \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = - \Delta S_{\text{cond}}$$

2-butanolo: $T_b = (49,8 \text{ kJ/mol}) / (0,1446 \text{ kJ/K} \times \text{mol}) = 344,4 \text{ K}$

Etere dietilico: $T_b = (27,4 \text{ kJ/mol}) / (0,1703 \text{ kJ/K} \times \text{mol}) = 160,9 \text{ K}$

