

USARE I DATI NELLE APPENDICI DEL LIBRO QUANDO NECESSARIO (Es. per i pesi atomici)

ESERCIZI PER PARAGRAFO CAPITOLO 4

4a) Termochimica: Calcolo dell'energia associata ad una reazione. Legge di Hess ed Entalpia di reazione.

Esercizio 4.a.1 Discutere la veridicità delle seguenti affermazioni:

- a) il *sistema* è definito come la porzione di materia oggetto dell'osservazione/misura;
- b) per *ambiente* si intende tutto ciò che non è il sistema e che fa parte dell'universo;
- c) il *sistema* è detto *aperto* se può scambiare solo materia con l'ambiente;
- d) il *sistema* è detto *chiuso* se può scambiare solo energia con l'ambiente.

Risposta a) vera; b) vera; c) falsa; d) vera

Esercizio 4.a.2 Discutere la veridicità delle seguenti affermazioni:

- a) nel realizzare una determinata trasformazione chimica in laboratorio, la variazione dell'energia dell'universo dipende dal tipo di reazioni in gioco per realizzare quella trasformazione;
- b) l'*energia interna* di un sistema è la misura della sua capacità di compiere lavoro sull'ambiente;
- c) una grandezza fisica si dice *estensiva* quando il suo valore dipende dalla quantità di sostanza che costituisce il sistema;
- d) una grandezza fisica è *funzione di stato* se il suo valore dipende dallo stato di aggregazione in cui si presenta la materia che costituisce il sistema;
- e) una trasformazione si dice *esotermica* se comporta trasferimento di calore dal sistema all'ambiente;
- f) per convenzione, in una trasformazione *endotermica* di un sistema chiuso il calore è espresso da un numero negativo;

Risposta a) falsa; b) falsa; c) vera; d) falsa; e) vera; f) falsa

Esercizio 4.a.3 Calcolare il lavoro (in Joule) compiuto quando un gas aumenta il proprio volume di 5 litri contro una pressione di 0.8 atmosfere. Esprimere la pressione in Pascal e il volume in m³. (1 atm = 1.01325 bar; 1 bar = 10⁵ Pa).

Risposta 405.3 J (N.B. il lavoro è compiuto *dal* sistema sull'ambiente)

Esercizio 4.a.4 Calcolare il lavoro (in Joule) compiuto per comprimere un gas da 25 litri a 12 litri alla pressione costante di 1.5 atm.

Risposta - 1975.8 J (N.B. il lavoro è compiuto *sul* sistema dall'ambiente)

Esercizio 4.a.5 Una reazione di combustione produce una quantità di calore che provoca un aumento di 3.0 °C di una massa di acqua liquida di 2500 cm³. Calcolare il calore sviluppato dalla reazione. (Calore specifico dell'acqua liquida a pressione costante = 1.0 cal g⁻¹ °C⁻¹).

Risposta 31.38 kJ

Esercizio 4.a.6 Calcolare la temperatura che una massa di 350 g di acqua liquida raggiunge se all'acqua, inizialmente a 30 °C, viene somministrato calore (8.0 kJ) a pressione costante (Calore specifico dell'acqua liquida a pressione costante $c_p = 4.186 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$). Calcolare la temperatura che una massa uguale di ferro raggiunge quando è riscaldata da una uguale quantità di calore. (Calore specifico del ferro a pressione costante $c_p = 0.45 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$).

Risposta a) 35.5 °C; b) 83.7 °C (N.B. il ferro si scalda più facilmente dell'acqua)

Esercizio 4.a.7 Calcolare la variazione di energia interna (ΔU) di un sistema termodinamico se questo:

- a) assorbe calore per 30 J e produce un lavoro di 40 J;
- b) assorbe calore per 40 J e produce un lavoro di 30 J;
- c) assorbe calore per 10 J e sul sistema viene prodotto un lavoro di 30 J;
- d) cede calore per 15 J e sul sistema viene fatto un lavoro di 15 J.

Risposta a) - 10 J; b) 10 J; c) 40 J; d) 0 J

Esercizio 4.a.8 Un gas ideale è un sistema termodinamico la cui energia dipende soltanto dalla temperatura.

- a) Calcolare la variazione di energia interna ΔU se un gas ideale si espande a temperatura costante;
- b) cosa succede se il gas si espande in condizioni adiabatiche ($Q = 0$)?;
- c) calcolare la variazione di energia interna ΔU se un gas ideale si espande in condizioni adiabatiche contro una pressione esterna nulla;

Risposta a) $\Delta U = 0$; b) il gas si raffredda perché $\Delta U = -L$; c) $\Delta U = 0$ perché $Q = 0$ (adiabatica) e il lavoro è nullo.

Esercizio 4.a.9 Calcolare la quantità di calore che occorre fornire a 300 g di ghiaccio (PM = 18.0 uma), inizialmente alla temperatura di zero gradi Celsius e a pressione atmosferica, per: a) fonderlo completamente (entalpia molare di

fusione = $6.01 \text{ kJ mole}^{-1}$); b) per scaldare l'acqua ottenuta fino alla sua temperatura di ebollizione (capacità termica dell'acqua liquida a pressione costante $C_p = 75.348 \text{ J mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); c) vaporizzare tutta l'acqua (entalpia molare di vaporizzazione = $40.6 \text{ kJ mole}^{-1}$).

Risposta a) 100.2 kJ ; b) 75.3 ; c) 676.7 kJ (N.B. l'ordine di grandezza: $c \gg a > b$)

4a) Termochimica: Calcolo dell'energia associata ad una reazione. Legge di Hess ed Entalpia di reazione.

Esercizio 4.a.10 Discutere la veridicità delle seguenti affermazioni riguardanti le trasformazioni termodinamiche:

a) per definizione $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$;

b) a volume costante $\Delta H = Q_v$, mentre a pressione costante $\Delta U = Q_p$;

c) la variazione di una grandezza di stato di un sistema dipende dal modo in cui si realizza la trasformazione;

d) in una trasformazione ciclica la variazione di una grandezza di stato di un sistema è uguale a zero;

e) lo stato standard di una sostanza è una condizione (arbitraria) di riferimento rispetto alla quale è possibile determinare le proprietà termodinamiche della sostanza, in qualunque condizione fisica;

f) l'entalpia standard della reazione $A + 3 B \rightarrow 2 C$ è la stessa della reazione $2A + 6 B \rightarrow 4 C$

Risposta a) vera; b) falsa; c) falsa; d) vera; e) vera; f) falsa

Esercizio 4.a.11 La combustione di 1.45 g di butano (C_4H_{10} ; PM = 58.0 uma) con ossigeno puro (PM = 32.0 uma), produce CO_2 , H_2O e 72.2 kJ di calore a pressione costante. Dopo aver scritto la reazione bilanciata, calcolare: a) i grammi di ossigeno consumati; b) l'entalpia molare standard di combustione del butano; c) quanti grammi di butano è necessario bruciare per sviluppare 6000 kJ di calore?

Risposta $\text{C}_4\text{H}_{10(g)} + 13/2 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow 4 \text{ CO}_{2(g)} + 5 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$; a) 5.2 g di O_2 ; b) $-2888.0 \text{ kJ mole}^{-1}$; c) 120.5 g

Esercizio 4.a.12 L'entalpia standard della seguente reazione è $-206.2 \text{ kJ mole}^{-1}$: $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$

Calcolare il volume di idrogeno, misurato a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm , che reagendo con il benzene (C_6H_6) produce 280 kJ di calore. (N.B. calcolare prima la quantità di H_2 necessario in moli e poi trasformare questa quantità in volume nelle condizioni di T e P indicate).

Risposta 99.7 litri

Esercizio 4.a.13 Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione: $2 \text{ Al}_{(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{ Fe}_{(s)}$ note le entalpie standard di formazione di $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ($-824.2 \text{ kJ mole}^{-1}$) e di $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ($-1657.7 \text{ kJ mole}^{-1}$). Quanto calore è sviluppato nella produzione di 35.0 g di ferro?

Risposta a) $-833.5 \text{ kJ mole}^{-1}$; b) 522.3 kJ

Esercizio 4.a.14 Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione: $2 \text{ NH}_3 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ sapendo che le entalpie standard di formazione di NH_3 e di H_2O sono, rispettivamente, $-11.02 \text{ kcal mole}^{-1}$ e $-68.315 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Risposta $-765.3 \text{ kcal mole}^{-1}$

Esercizio 4.a.15 L'acetilene (C_2H_2) può polimerizzare a benzene (C_6H_6) secondo la reazione: $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

Note le entalpie standard di combustione di acetilene ($-1300.6 \text{ kJ mole}^{-1}$) e benzene ($-3276.0 \text{ kJ mole}^{-1}$) calcolare l'entalpia standard della reazione di polimerizzazione. (N.B. E' necessario preventivamente scrivere e bilanciare le reazioni di combustione dei due idrocarburi (vedi pure **Esercizio 4.a.10**) e successivamente costruire il ciclo termodinamico che include la reazione di polimerizzazione data).

Risposta $625.8 \text{ kJ mole}^{-1}$

Esercizio 4.a.16 Sapendo che la combustione di 3.8 g di grafite libera 29.8 kcal di calore e che l'entalpia di combustione del diamante è $-94.502 \text{ kcal mole}^{-1}$, determinare l'entalpia standard della seguente reazione: $\text{C}_{(\text{grafite})} \rightarrow \text{C}_{(\text{diamante})}$

Risposta 1.7 kJ mole^{-1}

Esercizio 4.a.17 Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ sapendo che dalla combustione di 0.5 moli di monossido di carbonio e 0.3 moli di idrogeno si ottengono, rispettivamente, 140.83 kJ e 85.74 kJ di calore.

Risposta 4.1 kJ

Esercizio 4.a.18 Dalla combustione di 350 ml di metanolo CH_3OH liquido (densità $d = 0.793 \text{ g ml}^{-1}$) secondo la reazione $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)}$ si sviluppano 6449 kJ di calore a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$. Calcolare $\Delta H^\circ_f \text{ CH}_3\text{OH}_{(l)}$ sapendo che $\Delta H^\circ_f \text{ CO}_{2(g)} = -94.05 \text{ kcal mole}^{-1}$ e che $\Delta H^\circ_f \text{ H}_2\text{O}_{(l)} = -68.3 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Risposta $-238.6 \text{ kcal mole}^{-1}$

Esercizio 4.a.19 Calcolare quanti Joule di calore occorrono per la completa dissociazione in elementi di 28 litri di $\text{HBr}_{(g)}$ in condizioni normali (0°C , 1 atm), sapendo che la variazione di entalpia nelle stesse condizioni per la reazione $1/2 \text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{Br}_{2(g)} \rightarrow \text{HBr}_{(g)}$ è $\Delta H_r = -36 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Risposta 45 kJ

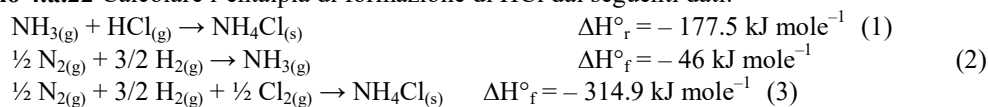
Esercizio 4.a.20 Calcolare la quantità di calore che si ottiene nella combustione di 0.25 m^3 di CH_4 misurati a $T = 0^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ bar}$, sapendo che il calore di combustione del metano è di $211.9 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Risposta 9764 kJ

Esercizio 4.a.21 Sulla base delle entalpie di formazione di metanolo (CH_3OH), $-239 \text{ kJ mole}^{-1}$, e di ottano (C_8H_{18}), $-296 \text{ kJ mole}^{-1}$ entrambi liquidi e note le entalpie di formazione di $\text{CO}_{2(g)}$ ($-393.5 \text{ kJ mole}^{-1}$) e $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ($-285.9 \text{ kJ mole}^{-1}$), dopo aver scritto e bilanciato le rispettive reazioni di combustione, determinare quale dei due combustibili produce la maggiore quantità di calore per grammo.

Risposta $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\text{C}_8\text{H}_{18(l)} + 25/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 8 \text{CO}_{2(g)} + 9 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$; per $\text{CH}_3\text{OH} = 22.7 \text{ kJ g}^{-1}$; per $\text{C}_8\text{H}_{18} = 47.7 \text{ kJ g}^{-1}$

Esercizio 4.a.22 Calcolare l'entalpia di formazione di HCl dai seguenti dati:



Risposta $\Delta H_f^\circ = -91.4 \text{ kJ mole}^{-1}$

Esercizio 4.a.23 La composizione in peso di GPL contenuto in una bombola è 85 % di propano (C_3H_8) e 15 % di butano (C_4H_{10}). Calcolare il calore sviluppato durante la combustione completa di una bombola di 25.0 kg di GPL. (Entalpia di combustione del propano = $-2220 \text{ kJ mole}^{-1}$; Entalpia combustione del butano = $-2877 \text{ kJ mole}^{-1}$). (N.B. E' necessario preventivamente scrivere e bilanciare le reazioni di combustione dei due idrocarburi; vedi pure **Esercizio 4.a.10**). Calcolare inoltre la massa di anidride carbonica prodotta.

Risposta a) -1258.04 kJ ; b) 75.12 kg

Esercizio 4.b.1 Discutere la veridicità delle seguenti affermazioni riguardanti il criterio di spontaneità di una trasformazione per un sistema termodinamico:

- trasformazione reversibile: $\Delta S_{\text{universo}} > 0$;
- trasformazione irreversibile: $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$;
- trasformazione irreversibile: $\Delta S_{\text{sistema}} > \Delta S_{\text{ambiente}}$;
- trasformazione irreversibile: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$;
- all'equilibrio $\Delta S_{\text{sistema}} = 0$;
- all'equilibrio $\Delta S_{\text{universo}} = 0$;

Risposta a) falsa; b) falsa; c) falsa; d) vera; e) falsa; f) vera

Esercizio 4.b.2 Sulla base dell'entalpia ($-176 \text{ kJ mole}^{-1}$) e dell'entropia ($-284 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) della seguente reazione $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ calcolare la variazione di entropia dell'universo alla temperatura di 25°C e indicare se il processo è spontaneo. Calcolare inoltre la temperatura alla quale si stabilisce l'equilibrio tra reagenti e prodotti. (N.B. vedi equazione (4.13) nel testo).

Risposta a) $-307 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; il processo è spontaneo; b) 619.7 K

Esercizio 4.b.3 Un gas ideale si espande a temperatura costante (300 K) e per questa trasformazione la variazione di entropia è pari a 9.13 J K^{-1} e la quantità di calore scambiata è pari a 1663 Joule . Stabilire se si tratta di un processo reversibile o irreversibile. (N.B. per la trasformazione del gas ideale a $T = \text{costante}$ risulta $\Delta U = Q - L = 0$, quindi nell'espansione $Q > 0$, pertanto $\Delta S_{\text{ambiente}} = -Q/T < 0$)

Risposta $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 9.13 \text{ J K}^{-1} + (-5.44 \text{ J K}^{-1}) = 3.69 \text{ J K}^{-1} > 0$; processo irreversibile.

Esercizio 4.b.4 La fusione di una mole di ghiaccio richiede 6000 Joule di calore ed è associata ad un incremento di entropia di 22 J K^{-1} . Valutare la spontaneità del processo alle temperature: a) 10°C ; b) 0°C ; c) -10°C .

Risposta a) $\Delta S_{\text{universo}} = +0.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (spontaneo); b) $\Delta S_{\text{universo}} = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (equilibrio); $\Delta S_{\text{universo}} = -0.81 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (il processo non avviene nel verso indicato).

Esercizio 4.b.5 Sulla base della variazione di entropia dell'universo, valutare se nella seguente reazione di dissociazione un aumento di temperatura rende più favorevole o meno il processo: $\text{X}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{X}_{(g)}$.

Risposta per la reazione di dissociazione data: si deve spendere energia per rompere il legame covalente ($\Delta H > 0$) e da *una* molecola si formano *due* atomi X ($\Delta S > 0$), quindi, indipendentemente dai valori di ΔH e ΔS per il sistema, un aumento di temperatura favorisce il processo.

Esercizio 4.b.6 Sulla base della variazione di entropia dell'universo valutare in quale dei seguenti casi (a) la reazione è spontanea a qualsiasi temperatura (b) la reazione non avviene mai (c) la reazione può avvenire se si aumenta la temperatura (d) la reazione può non avvenire se si aumenta la temperatura.

(1) $\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ > 0$

(2) $\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ < 0$

(3) $\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ > 0$

(4) $\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ < 0$

Risposta (1) c; (2) b; (3) a; (4) d

Esercizio 4.b.7 Calcolare la variazione di entropia dell'universo per la seguente reazione e indicarne la spontaneità a 298 K e a 500 K: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$ noto che: $S^\circ \text{PCl}_3(\text{g}) = 311.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $S^\circ \text{Cl}_2(\text{g}) = 223.08 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $S^\circ \text{PCl}_5(\text{g}) = 364.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f \text{PCl}_3(\text{g}) = -288.7 \text{ kJ mole}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f \text{PCl}_5(\text{g}) = -360.18 \text{ kJ mole}^{-1}$.

Risposta ΔS universo(298 K) = $69.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (la reazione è spontanea nel verso in cui è scritta); ΔS universo(500 K) = $-27.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (la reazione è spontanea nel verso opposto a quello in cui è scritta).