



Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Esercizi di Termochimica

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>



Esercizio 1-2 (Capacità termica)

1. Quanti joule di calore sono necessari per variare la temperatura di 152 g di acqua da 22.3 °C a 41.4 °C? Il calore specifico dell'acqua è 4.184 J·g⁻¹·°C⁻¹.

Risoluzione:

$$\begin{aligned} q &= m \cdot c \cdot \Delta T = (152 \text{ g}) \times (4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}) \times (41.4 - 22.3) \text{°C} = \\ &= 1.21 \times 10^4 \text{ J} = 12.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. Qual è il calore specifico di una sostanza sconosciuta se per aggiunta di 623 J a 162 g porta ad un innalzamento della temperatura da 32.8 °C a 52.7 °C?

Risoluzione:

$$\begin{aligned} c &= \frac{q}{m \cdot \Delta T} = \frac{623 \text{ J}}{(162 \text{ g} \times 19.9 \text{°C})} = \\ &= 0.193 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} \end{aligned}$$



Es. 3 - Determinazione della Capacità Termica di un Solido Sconosciuto

3

Problema: Un campione di 9.783 g di un solido sconosciuto viene scaldato a 95.70 °C e attentamente aggiunto ad un calorimetro a tazza contenente 45.00 g di acqua. La temperatura dell'acqua aumenta da 13.48 °C a 24.26 °C. Qual è la capacità termica del solido, assumendo che non si disperda calore nell'ambiente.

Piano: Si hanno le masse dell'acqua e del solido, la capacità termica dell'acqua, e la variazione di temperatura, da cui calcolare "c".

Risoluzione: Riassumendo le informazioni note in una tabella:

	massa (g)	C(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	T _{iniziale} (°C)	T _{finale} (°C)	ΔT (K)
Acqua	45.00	4.184	13.48	24.26	10.78
Solido	9.783	?	95.70	24.26	71.44

$$c = \frac{q}{m \cdot \Delta T}$$

Es. 4 - Misure Calorimetriche

Problema. Un campione di 50.0 mL di $\text{NaOH}_{(aq)}$ 0.50 M e uno di 50.0 mL di $\text{HNO}_{3(aq)}$ 0.50 M, entrambi inizialmente a 18.5 °C, sono mescolati ed agitati in un calorimetro il cui contenitore ha una capacità termica di 75.0 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. La temperatura della miscela sale a 21.3 °C. (a) Quale è la variazione di entalpia per la reazione di neutralizzazione? (b) Quale è il ΔH in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per la reazione di neutralizzazione dell' HNO_3 ?

Risoluzione:

(a) $\Delta H = -q$ e $q = q_{cal} + q_{contenuto}$ **La variazione di T è 2.8 °C.**

$$q_{cal} = 2.8^\circ\text{C} \times 75.0 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} = 0.21 \text{ kJ}$$

$$q_{contenuto} = 100 \text{ g} \times 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \times 2.8^\circ\text{C} = 1.2 \text{ kJ}$$

$$q = 0.21 \text{ kJ} + 1.2 \text{ kJ} = 1.4 \text{ kJ} \quad \Delta H = -q = -1.4 \text{ kJ}$$

(b) La reazione implica $0.0500 \text{ L} \times 0.500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.0250 \text{ mol}$ di acido nitrico. Da cui $\Delta H = -1.4 \text{ kJ} / 0.0250 \text{ mol} = -55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Esercizio 5 (Calorimetria)

3. Si sa che una reazione che rilascia 8.63 kJ di calore fa innalzare la temperatura di un calorimetro e del suo contenuto di $7.82 \text{ }^\circ\text{C}$. Il contenuto consiste in $2.00 \times 10^2 \text{ mL}$ di acqua. (a) Che parte del calore di reazione è stata trasferita all'acqua? (b) Il resto del calore di reazione va nel calorimetro. Quant'è? (c) Quale la capacità termica del calorimetro (la costante del calorimetro)?

Risoluzione:

(a) Assumendo che ogni mL di acqua ha una massa di 1 g .

$$\begin{aligned} \text{Allora il } Q \text{ nell'acqua è} &= 2.00 \times 10^2 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 7.82 \text{ }^\circ\text{C} \\ &= \underline{6.54 \times 10^3 \text{ J}} \end{aligned}$$

$$\text{(b) } 8.63 \text{ kJ} - 6.54 \text{ kJ} = \underline{2.09 \text{ kJ}}$$

$$\text{(c) } 2.09 \text{ kJ} / 7.82 \text{ }^\circ\text{C} = \underline{267 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}$$



Esercizio 6

4. Un'altra reazione condotta nello stesso calorimetro del problema precedente ha fatto innalzare la temperatura del calorimetro e il suo contenuto di $3.92\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il contenuto era costituito da 325 mL di acqua. Quanto calore (a) è stato trasferito al calorimetro? (b) quanto nell'acqua? (c) quanto complessivamente fornito dalla reazione?

Risoluzione:

(a) La costante del calorimetro è stata determinata pari a $267\text{ J}\cdot^{\circ}\text{C}$.

$$\text{Perciò, } Q_{\text{cal}} = 267\text{ J}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3.92\text{ }^{\circ}\text{C} = \underline{1.05\text{ kJ}}$$

$$\text{(b) } Q_{\text{acqua}} = m \cdot c \cdot \Delta T = 325\text{ g} \times 4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3.92\text{ }^{\circ}\text{C} = \underline{5.33\text{ kJ}}$$

$$\text{(c) Calore complessivamente fornito} = 1.05\text{ kJ} + 5.33\text{ kJ} = \underline{6.38\text{ kJ}}$$



Problema: Calcolare il calore di combustione (in $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) di un carboidrato sapendo che bruciando 2.15 g del composto con ossigeno in una bomba calorimetrica (di capacità termica $9.784 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$) si osserva un aumento di temperatura di $11.75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Piano: Quando il carboidrato brucia il calore generato viene assorbito dal calorimetro. Si può trovare il calore moltiplicando l'aumento di temperatura per la capacità termica del calorimetro.

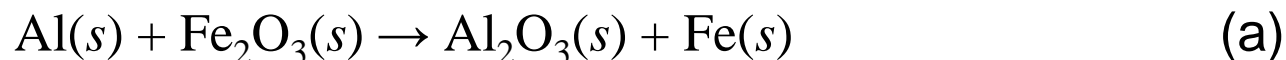
Risoluzione:

$$q = c \times \Delta T = 9.784 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \times 11.75 \text{ K} = 114.96 \text{ kJ}$$

$$\text{Calore di combustione} = \frac{114.96 \text{ kJ}}{2.15 \text{ g}} = 53.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

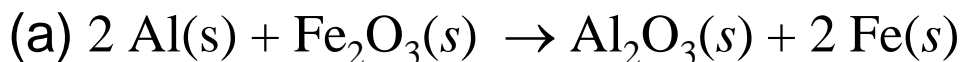


Problema. Una reazione tipo "termite" si produce quando dell'alluminio metallico in polvere è combinato con ossido di ferro(III).



Bilanciare l'equazione e usare i dati delle tabelle per trovare il calore standard della reazione per mole di alluminio reagito. (b) Quale è la variazione di entalpia nella produzione di 20.0 g di ferro?

Risoluzione :



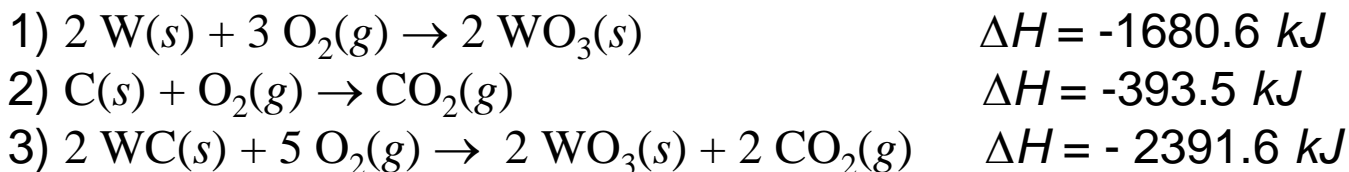
Dalla reazione scritta, $\Delta H = (-1675.7 + 2(0)) - (2(0) - (824.2)) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $= - 851.5 \text{ kJ}$ per 2 moli di Al reagito.

Perciò, per mole di Al, $\Delta H = \underline{-425.8 \text{ kJ}}$

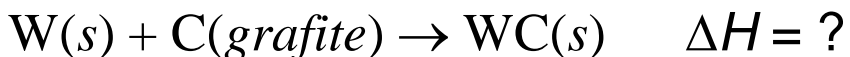
(b) $20.0 \text{ g Fe} \times 1 \text{ mol Fe}/55.85 \text{ g Fe} \times (-425,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ Fe}) = \underline{-152 \text{ kJ}}$



Problema: Qual è l'entalpia di formazione del carburo di tungsteno (WC) date le seguenti equazioni:



Piano: Riorganizzare le 3 equazioni in modo che per addizione si ottenga la reazione di formazione di WC dagli elementi.

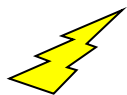
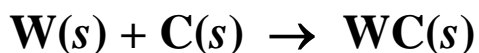


Risoluzione:

Per formare WC, si deve rovesciare l'equazione N° 3, con variazione del ΔH da (-) a (+) per questa equazione!



Aggiungendo 1/2 dell'equazione N° 1 all'equazione N° 2, quindi aggiungere a queste 1/2 dell'equazione N° 3 invertita per ottenere la reazione complessiva isolata.



Reazione netta

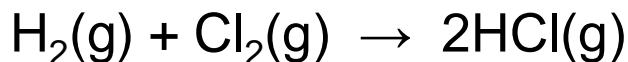
$$\Delta H = - 38.0 \text{ kJ}$$



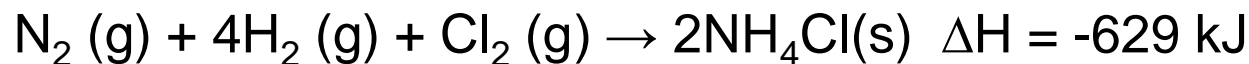
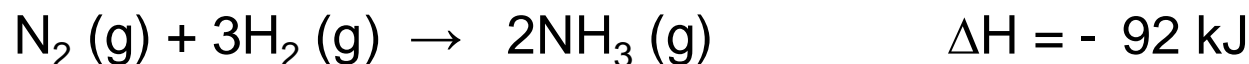
**Entalpia di
Formazione
(dagli Elementi)**



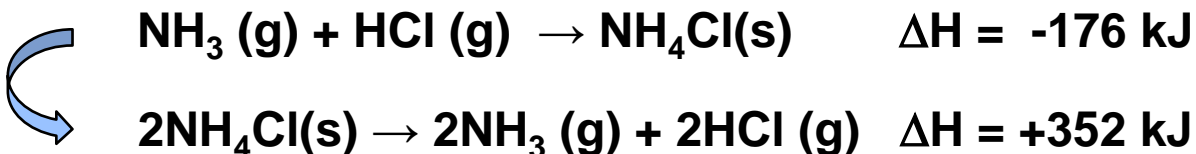
- Calcolare il ΔH per la seguente reazione:



Dai seguenti dati:



Stadio 1: Solo la prima reazione contiene il prodotto d'interesse (HCl). Perciò, invertire la reazione e moltiplicare per 2 per ottenere la corretta stechiometria.

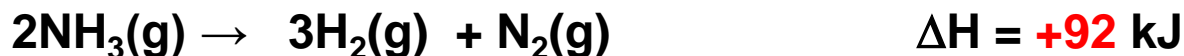
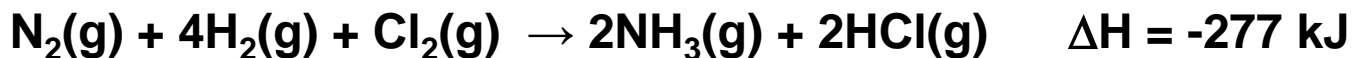




Stadio 2. Occorre il Cl_2 come reagente, perciò, aggiungere la reazione 3 al risultato dello stadio 1 e vedere cosa manca.



Stadio 3. Usare la reazione nota rimanente in combinazione con il risultato dello Stadio 2 per recuperare la reazione finale.



Bisogna prendere la seconda reazione e invertirla.

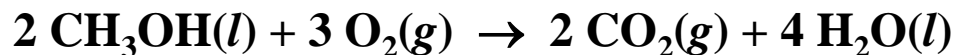


Problema: Il metanolo (CH_3OH) si usa come combustibile in motori di macchine ad alte-prestazioni. Sulla base dei dati delle entalpie di formazione, confrontare l'entalpia standard di combustione per grammo di metanolo con quella per grammo di benzina (assumere che la benzina corrisponda all'ottano liquido, C_8H_{18}).

Piano: Scrivere le equazioni di combustione dei due combustibili, recuperare le entalpie di formazione dei vari composti, e calcolare il calore di combustione per ciascun combustibile.

Risoluzione:

a) Combustione del metanolo :



$$\Delta H_{comb}^0 = 2 \left[\Delta H_f^0 \text{CO}_2(g) \right] + 4 \left[\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(l) \right] - 3 \left[\Delta H_f^0 \text{O}_2(g) \right] - 2 \left[\Delta H_f^0 \text{CH}_3\text{OH}(l) \right]$$



a) Metanolo (cont.)

$$\begin{aligned}\Delta H_{comb}^0 &= 2(-394 \text{ kJ}) + 4(-286 \text{ kJ}) - \\ &\quad - 3(0 \text{ kJ}) - 2(-239 \text{ kJ}) = -1454 \text{ kJ}\end{aligned}$$

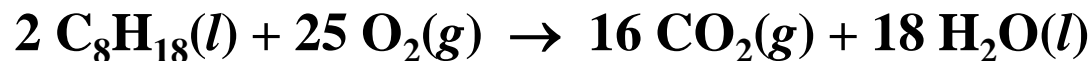
Questa è l'entalpia rilasciata per 2 moli di metanolo. Per trovare l'entalpia rilasciata per grammo di metanolo, si usa la massa molare.

$$\begin{aligned}\frac{\Delta H_{comb}^0}{1 \text{ g CH}_3\text{OH}} &= \frac{-1454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}} \\ &= -22.7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}\end{aligned}$$

Per un grammo di metanolo, l'entalpia rilasciata è -22.7 kJ .



b) Ottano:



$$\Delta H_{comb}^0 = 16 \left[\Delta H_f^0 \text{CO}_2(g) \right] + 18 \left[\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(l) \right] -$$
$$- 2 \left[\Delta H_f^0 \text{C}_8\text{H}_{18}(l) \right] - 25 \left[\Delta H_f^0 \text{O}_2(g) \right]$$

$$\Delta H_{comb}^0 = 16(-394 \text{ kJ}) + 18(-286 \text{ kJ}) - 2(-296 \text{ kJ}) - 25(0 \text{ kJ})$$
$$= -1.09 \times 10^4 \text{ kJ}$$

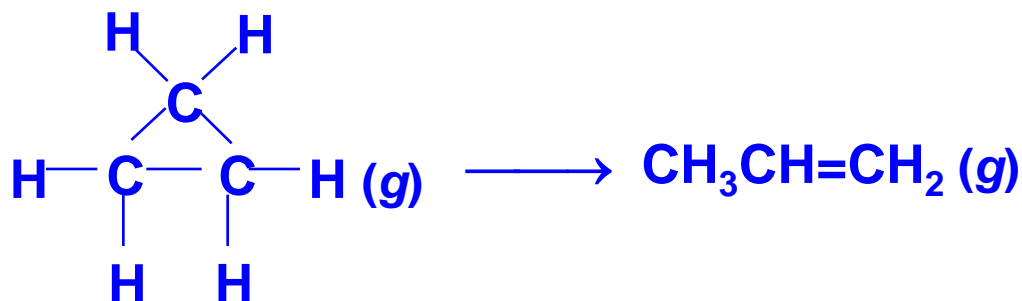
Per l'ottano, l'entalpia rilasciata è $-47.7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

*Per grammo
l'ottano è un
combustibile
più potente!*



Esercizio 10

- Stimare il calore di isomerizzazione del ciclopropano a propene in fase gas usando le entalpie di legame :



(N.B.: Il valore sperimentale è $-32.88 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$. Che giustificazione date alla discrepanza notevole fra il valore sperimentale e quello calcolato per questa entalpia?)

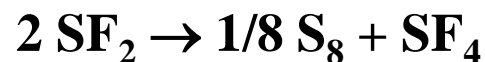
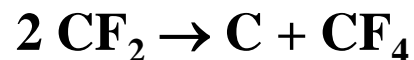
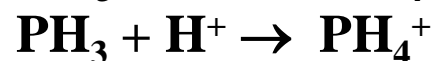
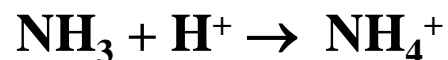


Esercizio 11

- L'entalpia standard per la formazione dell'ozono, $O_3(g)$, è $+142.7 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$. Stimare la forza del doppio legame parziale ossigeno-ossigeno $O \equiv O$ presente nella molecola.



Sulla base delle Energie di Legame prevedere quali tra le seguenti coppie di reazioni sono più favorite energeticamente (le prime due sono reazioni di protonazione, mentre le seconde sono di disproportionazione):



1. Tra le prime due è favorita la prima per la maggiore forza del legame N-H (distanza N-H inferiore – inoltre l'NH₃ è anche una base più forte di PH₃ per la maggiore piramidizzazione dell'N)
2. Tra le seconde due è favorita la prima per la maggiore stabilità dei legami C-C e C-F rispetto a S-S e S-F



Esercizio 13

- Un gas si espande di 5.0 litri contro la pressione esterna di 3.0 atm. Calcolare il lavoro (w) di espansione in Joule.

$$w = P_{\text{est}} \cdot \Delta V = (3.0 \times 5.0) \text{ L} \cdot \text{atm}$$

e poiché $101.32 \text{ J} = 1.00 \text{ L} \cdot \text{atm}$

$$w = (15 \times 101.32) = 1520 \text{ Joule.}$$

- 1.5 moli di un gas ideale occupano a 25°C un volume di 4 litri. Qual è il lavoro massimo che il gas potrebbe fare espandendosi a 10 litri?

Si tratta di lavoro reversibile a $T = \text{costante}$ per cui:

$$w_{\text{rev}} = nRT \ln(V_f / V_i) =$$

$$= 1.5 \cdot 0.082 \cdot 2,303 \log(10/4) = 33.6 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

Confrontare il dato con l'espansione dello stesso gas direttamente con una pressione esterna costante pari a quella finale del processo reversibile.



Domande aperte

- a) Per una reazione endotermica, come varia l'**energia interna**, ΔU , assume valori positivi, zero o negativa?
- b) Quale sono le unità per la **capacità termica**?
- c) Recuperate i dati e attribuire il nome ΔH per i processi $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ a STP? Quale tra questi processi ha la minore differenza $\Delta U - \Delta H$?
- d) in quali condizioni si conduce la reazione nella **bomba calorimetrica**?
P costante, V costante, T costante, a STP o a 1 atm e 25 K?
- e) Quando si bruciano 2.00 g di CH_4 in una bomba calorimetrica ($C_v = 2.677 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), la temperatura aumenta da 24.00 a 27.06° C.
Quanto vale il q assorbito dal calorimetro?
Quanto vale il **calore molare di combustione** di CH_4 in queste condizioni?



Altre domande

- f) Quando 0.0500 moli di HCl reagiscono con 0.100 moli di NaOH contenute in 25.0 mL di soluzione, la temperatura dell'acqua aumenta di 13.7° C. Quanto vale il calore di reazione? (**reagente limitante, capacità termica**)
- g) Quanto vale il calore molare di neutralizzazione? (**stechiometria e energia termica**)
- h) Quale delle seguenti sono funzioni di stato?
 U, H, q_v, P, T, w (lavoro), V
- i) L'entalpia standard di formazione di C e CO sono -393 e 287 kJ rispettivamente. Quanto vale l'entalpia standard di formazione di CO? (**legge di Hess, entalpia standard di formazione, diagramma dei livelli energetici.**)
- j) Quanta energia si rilascia quando si forma 100.0 g di CO per reazione di carbonio e ossigeno? (**stechiometria**)



Altre domande

- k) L'**entalpia standard di formazione** di H_2O liquida vale $-286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Qual è l'entalpia standard di combustione (o ossidazione) di H_2 ?
- l) Quant'energia occorre per fare la reazione: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$?
- m) Quanta energia si rilascia quando si bruciano 0.15 g di H_2 a 273K e 1 bar con un eccesso di O_2 in una bomba calorimetrica in cui il vapor d'acqua formato si condensa in liquido alla stessa temperatura? **(il calcolo da -21.5 kJ , e il segno negativo indica che si rilascia energia)**
- n) Quanto valgono il ΔU , Δw e ΔH per la reazione:
 $0.1 \text{ mol H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons 0.1 \text{ mol H}_2\text{O} (\text{g}, \text{ a } 300 \text{ K e } 1 \text{ bar})$?

(Notare: l'energia interna cresce, $\Delta w = P\cdot\Delta V = \Delta n R\cdot T$; $\Delta n = 0.1 \text{ mol}$; se si brucia H_2 in aria, questa quantità d'energia e questa energia non è rilasciata immediatamente dalla combustione di H_2 gas)