



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



POLITECNICO DI MILANO



Esercizi sulla Termodinamica Chimica

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

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



A. Un gas costituito da 1000 molecole è contenuto in un recipiente cubico. Qual è la probabilità che un cubo di $1/4$ del volume dell'intero primo recipiente si troverà vuoto in un certo istante?

a) $(1/4)^{1000} = 10^{-602}$; b) $(3/4)^{1000} = 10^{-125}$; c) $(1/1000)^{3/4} = 5.6 \times 10^{-3}$

D) $(1/1000)^{1/4} = 1,8 \times 10^{-1}$

B. Se un processo è sia endotermico che spontaneo a T e P costanti, deve essere:

$$\Delta H < 0; \Delta S > 0; \Delta G > 0 ?$$

C. Quale dei seguenti non può essere un valore di S per una sostanza?

a) $0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$; b) $-31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$; c) $1.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$; d) $83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Esercizio 1

Quale sostanza in ognuna delle seguenti coppie di composti possiede l'entropia molare maggiore a 298 K?

- a) $\text{HBr}(g)$, $\text{HF}(g)$ b) $\text{NH}_3(g)$, $\text{Ne}(g)$
c) $\text{I}_2(s)$, $\text{I}_2(g)$ d) $\text{Ar}(g)$ a 1 atm, $\text{Ar}(g)$ a 2 atm.

- (a) Una mole of HF pesa meno di una mole di HBr. Perciò, HF ha l'entropia molare superiore alla stessa T e P .
- (b) La molecola NH_3 è più complessa (ha più atomi) dell'atomo Ne. Perciò, una mole di $\text{NH}_3(g)$ ha entropia molare più alta a ugual T e P .
- (c) Un gas ha un'entropia molare superiore di un solido. Perciò, $\text{I}_2(g)$ ha entropia molare più alta di $\text{I}_2(s)$ alla stessa T e P .
- (d) Una mole di Ar a 25 °C e 1 atm occupa un volume superiore rispetto a una mole di Ar a 25 °C e 2 atm → Una mole di Ar a 25 °C e 1 atm ha un'entropia molare superiore.



Esercizio 2 e 3

2. Calcolare la variazione di entropia di una grande piscina a 28.0 °C quando 240.0 J sfuggono come calore nell'ambiente circostante.

Risposta:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-240.0 J}{299 K} = -0.803 J \cdot K^{-1}$$

3. Calcolare la variazione di entropia molare quando l'ammoniaca vaporizza al suo punto di ebollizione (239.7 K). L'entalpia di vaporizzazione dell'ammoniaca è 23.4 kJ·mol⁻¹.

Risposta:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = \frac{+23.4 kJ \cdot mol^{-1}}{239.7 K} = +97.62 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$



Esercizio 4

4. 6.00 moli del gas ideale $O_2(g)$ sono compresse isotermicamente e reversibilmente a $55\text{ }^\circ\text{C}$ da 1.00 atm a 10.0 atm. Qual è il ΔS per l' $O_2(g)$?

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{rev} \\ &= \frac{1}{T} \int -dw_{rev} \quad (\text{da dove deriva la relazione } dq_{rev} = -dw_{rev}?) \\ &= \frac{1}{T} \int P \cdot dV \quad (\text{perché vale } dw_{rev} = -P dV?) \\ &= \frac{1}{T} \int \frac{nRT}{V} \cdot dV = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \\ &= (6.00 \text{ mol}) (8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \ln (1.00 \text{ atm} / 10.0 \text{ atm}) = -115 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Perché la variazione di entropia è negativa, ve l'aspettavate?



Esercizio 5

5. 4.00 moli di He sono scaldate a volume costante da 25.0 °C a 100.0 °C. Qual è il ΔS per l'He? **Tutti i riscaldamenti e raffreddamenti si devono considerare che avvengano reversibilmente.**

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \Delta S = \int \frac{dE}{T} \quad \text{(Come si giustifica questa relazione?)}$$

$$\Delta S = \int \frac{nC_v dT}{T}$$
$$= n \int \frac{3}{2} \cdot \frac{RdT}{T} \quad \text{(da dove si ricava che } C_v \text{ per He è } 3/2 R\text{?)}$$

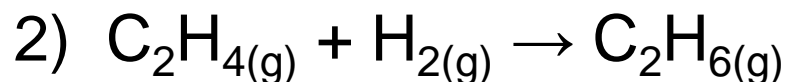
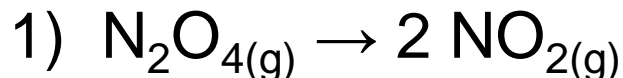
$$= n \cdot \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$= (4.00 \text{ mol}) \cdot \frac{3}{2} \cdot (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \ln (373.2 \text{ K} / 289.2 \text{ K})$$

$$= \mathbf{+ 11.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$



Stabilire (a) il valore del segno della variazione di entropia e (b) in base dei dati riportati nelle Tabelle, il ΔS° delle seguenti reazioni:



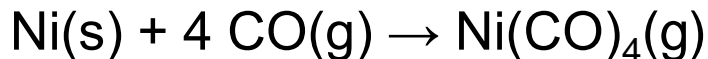
Risposta:

(a1) Reagente: 1 mole, Prodotto: 2 moli \rightarrow l'entropia aumenta.

$$\begin{aligned} (b1) \quad \Delta S_r^\circ &= 2S_m^\circ(\text{NO}_2, g) - S_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, g) \\ &= (2 \times 240.06 - 304.29) \text{ u.e.} \\ &= +175.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



Il “Processo Mond” si usa commercialmente per produrre nichel puro secondo la seguente reazione:



1. Provare a predire i segni del ΔS° e del ΔH° .
2. Usare i seguenti dati per calcolarne i valori.

ΔS° , ΔH° = ??

	Ni(s)	CO(g)	Ni(CO) ₄ (g)
ΔH_f°	0	-110.52	-602.9
S_{298°	29.87	197.56	410.6

ΔH_f° in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, S_{298° in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Controllare le unità!

$$\Delta S^\circ = -409.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} ; \Delta H^\circ = -160.8 \text{ kJ}$$



Esercizio 8

Di quanto aumenta l'entropia dell'intorno del sistema in cui avviene una mole di reazione di sintesi dell'ammoniaca? $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$

Risposta:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^o &= 2H_f^o(\text{NH}_3, g) - [H_f^o(\text{N}_2, g) + 3H_f^o(\text{H}_2, g)] \\ &= [2 \times (-46.11) - (0 + 3 \times 0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

→ Entalpia standard di reazione = $-92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

→ Esotermica

→ L'entropia dell'ambiente aumenta.

$$\Delta S_{amb.} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{-92220 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = +309 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le reazioni esotermiche avvengono spontaneamente se l'aumento di entropia dell'ambiente è superiore alla diminuzione dell'entropia del sistema.



La dissoluzione del nitrato di ammonio per formare una soluzione acquosa diluita è spontaneo a 25 °C? Determinare il $\Delta S^\circ_{\text{totale}}$ coinvolto.



Risposta: Dalle tabelle si ricava l'entalpia e l'entropia di reazione:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{sol}}^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{NH}_4^+,aq) + \Delta H_f^\circ(\text{NO}_3^-,aq) - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3,s) \\ &= [-135.21 - 205.0 - (-365.56)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= +28.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}}^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{-28000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

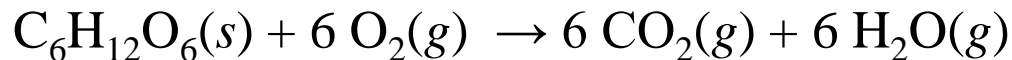
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sol}}^\circ &= S_m^\circ(\text{NH}_4^+,aq) + S_m^\circ(\text{NO}_3^-,aq) - S_m^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3,s) \\ &= (113.4 + 146.4 - 151.08) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = +108.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{tot}}^\circ = \Delta S_{\text{sol}}^\circ + \Delta S_{\text{amb}}^\circ = (108.7 - 94.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = +14.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Esercizio 10

La combustione del legno è un processo spontaneo, dimostrarlo usando i dati sulla combustione del glucosio:



Risposta:

$$\begin{aligned}\Delta H_{sol}^0 &= 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2,g) + 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O},g) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6,s) - 6\Delta H_f^0(\text{O}_2,g) \\ &= [-6 \times 393.51 - 6 \times 241.82 - (-1268) - 6 \times 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2543.98 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{amb}^0 = -\frac{\Delta H^0}{T} = -\frac{-2543980 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = +8536.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{comb}^0 &= 6S_m^0(\text{CO}_2,g) + 6S_m^0(6\text{H}_2\text{O},g) - 6S_m^0(6\text{O}_2,g) - S_m^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6,s) \\ &= (6 \times 213.74 + 6 \times 188.83 - 212) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +2203.42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{tot}^0 &= \Delta S_{comb}^0 + \Delta S_{amb}^0 = (8536.85 + 2203.42) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= +10.7403 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$



Esercizio 11

Predire il punto di fusione normale del cloro solido, conoscendo che l'entropia standard di fusione vale $837.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e che l'entalpia standard di fusione è $6.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Risposta: All'equilibrio, entrambe le direzioni sono ugualmente spontanee, per cui

$$\Delta G = -T \Delta S_{tot} = 0 \Rightarrow \Delta H_{fus} - T_m \Delta S_{fus} = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta S_{fus}} \quad T_m = \frac{6410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{37.3 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} = 172 \text{ K}$$



Esercizio 12

Gli organismi fotosintetici se vogliono usare la CO_2 come fonte di carbonio necessitano di idrogeno da una delle seguenti forme:

	ΔG°
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-285.59
$\text{H}_2\text{S (g)}$	-33.56
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	0.0

Strappare un atomo di idrogeno sarà più facile da :

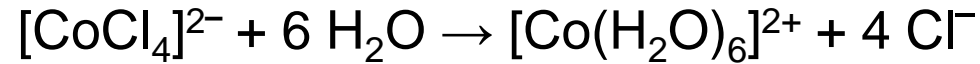
a) $\text{H}_2\text{O (g)}$ b) $\text{H}_2\text{S (g)}$ c) $\text{H}_2 \text{ (g)}$?

e più difficile da:

a) $\text{H}_2\text{O (g)}$ b) $\text{H}_2\text{S (g)}$ c) $\text{H}_2 \text{ (g)}$?



- Una soluzione di cloruro di cobalto è blu, ma ritorna rosa quando si raffredda. Ciò indica che la reazione



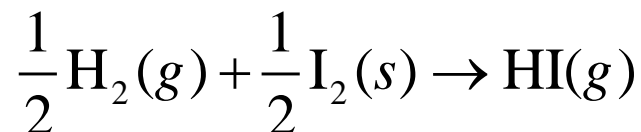
é:

- (a) esotermica
- (b) endotermica
- (c) spontanea
- (d) non ci sono dati sufficienti.



Esercizio 14

Calcolare l'energia libera standard di formazione di HI(g) a 25 °C dalla sua entropia standard e dall'entalpia standard di formazione.



Risposta: Basta applicare la relazione $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$

Calcolo dell'entalpia di reazione:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{HI}, g) - \left\{ \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{I}_2, s) \right\} = \Delta H_f^\circ(\text{HI}, g) = +26.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcolo dell'entropia di reazione:

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{HI}, g) - \left\{ \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{H}_2, g) + \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{I}_2, s) \right\} = (206.59 - \frac{1}{2} \times 130.68 - \frac{1}{2} \times 116.14) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$= 83.18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ **Da cui:**

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = 26.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times 0.08318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$
$$= 1.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta G_f^\circ(\text{HI}, g)$$



Esercizio 15

La metilammina, CH_3NH_2 , è stabile rispetto ai suoi elementi a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e in condizioni standard? $\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{NH}_2, l) = +32.16\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Risposta:

Scrivere la reazione di formazione e quindi dalle tabelle recuperare l'energia libera standard di formazione:



$$\begin{aligned}\Delta G_f^0 &= \Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{NH}_2, l) - \Delta G_f^0(\text{C}, s) - 2\Delta G_f^0(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2}\Delta G_f^0(\text{N}_2, g) \\ &= (+32.16 - 0 - 0 - 0)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +32.16\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

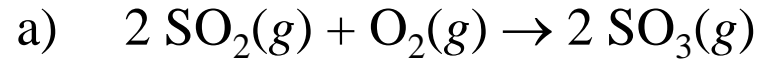
$$\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{NH}_2, g) = +32.16\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

→ termodinamicamente **instabile**.



Esercizio 16

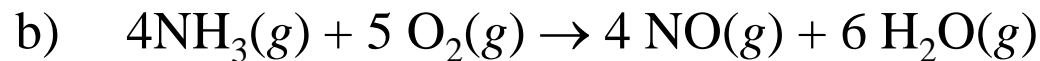
Sulla base dei dati delle Tabelle stabilire se sono spontanee o meno le seguenti reazioni a c.s..



$$= 2 \times (-371.06) - \{2 \times (-300.19) + 0\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -141.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Negativa → reazione spontanea.



$$\Delta G_r^\circ = \{4\Delta G_f^\circ(\text{NO},\text{g}) + 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{g})\} - \{4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3,\text{g}) + 5\Delta G_f^\circ(\text{O}_2,\text{g})\}$$

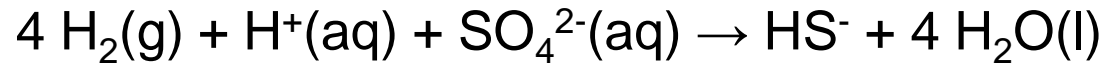
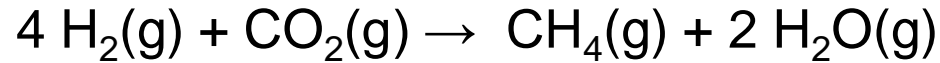
$$= \{4 \times 86.55 + 6 \times (-228.57)\} - \{4 \times (-16.45) + 0\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -959.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow \text{Reazione spontanea.}$$



Esercizio 17

Gli organismi viventi sono opportunisti e l'idrogeno prodotto dai fermentatori è usato da altri organismi



Per queste reazioni $\Delta H^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ < 0$. Perciò, a pressione P costante, queste reazioni sono:

- a) Insensibili alla temperatura
- b) Più favorevoli ad alta temperatura
- c) Più favorevoli a bassa temperatura
- d) Perché