

# **Introduzione alla Termodinamica**

## **Esercizi svolti**

**Roberto Zanrè**

**A.A. 2007/2008**

## CAPITOLO 2: PRIMO PRINCIPIO

### Esercizio n. 2.1

Un campione di 7.24 g di etano occupa 4.65 L a 294 K.

- a) Calcolare il **lavoro** compiuto quando il gas si **espande isotermicamente** contro una **pressione esterna costante** di 0.5 atm fino a quando il suo volume diventa 6.87 L.
- b) Calcolare il **lavoro** compiuto quando la stessa espansione si compie **reversibilmente**.

Svolgimento.

$$a) \text{ MM (CH}_3\text{-CH}_3) = 30 \text{ g/mol}; \quad \text{Moli di etano} = \frac{7.24 \text{ g}}{30 \text{ g/mol}}.$$

Dalla legge dei gas perfetti:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , si ricava la pressione iniziale del gas etano:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{7.24 \text{ g}}{30 \text{ g/mol}} \cdot 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{294 \text{ K}}{4.65 \text{ L}} = \mathbf{1.25 \text{ atm}}.$$

Il lavoro di volume, fatto dal gas, durante l'espansione contro una **pressione esterna costante** di 0.5 atm sarà:

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = -P_{est} \cdot (V_f - V_i) = -0.5 \text{ atm} \cdot (6.87 - 4.65) \text{ L} = w = \mathbf{-1.11 \text{ L} \cdot \text{atm}}$$

$\mathbf{1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}}$ , quindi il lavoro irreversibile è pari a:  $w = \mathbf{-112 \text{ J}}$ .

- b) Se l'espansione è condotta in modo reversibile ed isoterma (la pressione esterna in ogni momento differisce in modo **infinitesimo** dalla pressione interna del gas e, quindi, la pressione esterna può esser considerata, in ogni momento, uguale alla pressione interna del gas. La pressione interna del gas, ovviamente, durante l'espansione cambia e l'equazione di stato dei gas perfetti ci permette di esprimere la dipendenza con la variazione del volume). Per ogni spostamento infinitesimo il lavoro sarà pari a:

$$\delta w = -P_{gas} \cdot dV$$

In realtà il gas si espande contro una pressione esterna pari a:  $P_{est} = P_{gas} + dP$ , quindi il lavoro di volume è dato dalla:

$$\delta w = -P_{est} \cdot dV = -(P_{gas} + dP) \cdot dV = -P_{gas} \cdot dV - dP \cdot dV = -P_{gas} \cdot dV \quad \text{c.v.d.}$$

Per calcolare il lavoro di volume **totale** bisogna **sommare tutti i contributi infinitesimi**. Questa operazione è detta **integrazione tra lo stato iniziale e lo stato finale**:

$$\int_i^f \delta w = - \int_i^f P_{gas} \cdot dV .$$

La  $P_{gas}$  (che varia durante l'espansione del gas) è data in ogni momento dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$P_{gas} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}, \text{ quindi:}$$

$\int_i^f \delta w = - \int_i^f \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$ . L'espansione è **isoterma**, per cui  $n \cdot R \cdot T$  è costante ed esce dal segno di integrale.

$\int_i^f \delta w = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV$ . Questo integrale vale:

$$w = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = -2.3 \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \log_{10} \frac{V_f}{V_i}$$

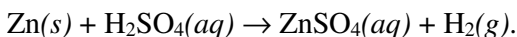
$$w = -2.3 \cdot \frac{7.24g}{30g/mol} \cdot 0.0821 \frac{L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 294K \cdot \log_{10} \frac{6.87}{4.65}$$

$$w = -2.27L \cdot atm ; \quad w = -230J .$$


---

### Esercizio n. 2.2

Calcolare il lavoro compiuto dalla reazione:



Quando 1 mole di idrogeno **gassoso** viene raccolto a 273 K e 1.0 atm. (trascurare le variazioni di volume diverse da quelle dovute al gas).

Svolgimento.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = 1mol \cdot 0.0821 \frac{L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot \frac{273K}{1atm} = \mathbf{22.41L}$$

Il volume iniziale di gas è 0L. Per cui la variazione di volume è:  $\Delta V = 22.41L$ .

Il lavoro di volume, fatto dal gas idrogeno, durante l'espansione contro una **pressione esterna costante** di 1 atm sarà:

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = -1atm \cdot 22.41L = -\mathbf{22.41L} \cdot atm$$

$$w = -\mathbf{2270J} .$$

### Esercizio n. 2.3

Un **gas ideale** è **compresso isotermicamente** mediante una forza di 85 newton che agisce per 0.24 metri. Calcolare i valori di  $\Delta U$  e  $q$ .

Svolgimento.

Per una compressione isoterma la variazione di energia interna è 0. D'altra parte, dalla:

$$dU = C_v \cdot dT,$$

se non si ha variazione di temperatura, allora  $dT = 0$  e  $dU = 0$  ed anche  $\Delta U$  per il processo finito sarà nulla.

Dal primo principio della termodinamica:

$$dU = \delta q + \delta w, \text{ oppure: } \Delta U = q + w.$$

Per cui, se  $\Delta U = 0$ , allora:  $q = -w$ .

Possiamo calcolare il **lavoro fatto sul sistema** durante la compressione:

$$w = \text{forza} \times \text{spostamento} = 85 \text{ N} \times 0.24 \text{ m} = 20.4 \text{ Nm} = 20.4 \text{ J}.$$

Quindi, affinché la T del sistema resti invariata, una pari quantità di calore deve uscire dal sistema:

$$q = -w = -20.4 \text{ J}.$$

---

### Esercizio n. 2.4

Un **gas ideale** viene **compresso isotermicamente** da (2.0 atm e 2.0 L) a (4.0 atm e 1.0 L). Calcolare i valori di  $\Delta U$  e  $\Delta H$  nel caso in cui il processo sia condotto:

- a) reversibilmente;
- b) irreversibilmente.

Svolgimento.

a) Processo reversibile.

$$dU = C_v \cdot dT, \text{ per cui per un processo isoterma } \Delta U = 0.$$

Inoltre:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \Rightarrow dH = P \cdot dV + V \cdot dP \Rightarrow dH = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV + \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \cdot dP;$$

integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale:

$$\int_i^f dH = n \cdot R \cdot T \cdot \int_i^f \frac{1}{V} \cdot dV + n \cdot R \cdot T \cdot \int_i^f \frac{1}{P} \cdot dP; \quad \text{questo integrale vale:}$$

$$\Delta H = H_f - H_i = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_f}{P_i}; \Rightarrow \Delta H = n \cdot R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{V_f}{V_i} + \ln \frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$\Delta H = n \cdot R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{1}{2} + \ln \frac{2}{1} \right) = n \cdot R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{1} \right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln 1 = 0.$$

b) Processo irreversibile.

Essendo  $U$  ed  $H$  funzioni di stato,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ , tra gli stessi stati iniziale e finale, sono gli stessi.

Dunque:  $\Delta U = 0$  e  $\Delta H = 0$ .

---

### Esercizio n. 2.5

Una mole di un **gas ideale** subisce un'**espansione isotermica** a 300 K da 1.00 atm ad una pressione finale mentre compie 200 J di lavoro di espansione. Calcolare la pressione finale del gas se la pressione esterna è 0.20 atm.

Svolgimento.

L'espansione è irreversibile. E' isotermica, per cui  $\Delta U = 0$  e  $\mathbf{q} = -\mathbf{w}$ .

Il lavoro di espansione è dato dalla:

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = -P_{est} \cdot (V_f - V_i) = -P_{est} \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T}{P_f} - \frac{n \cdot R \cdot T}{P_i} \right) = -P_{est} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left( \frac{1}{P_f} - \frac{1}{P_i} \right) =$$

$$w = -\frac{200J}{101.3 J/L \cdot atm} = -0.2 atm \cdot 1 mol \cdot 0.0821 \frac{L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 300K \cdot \left( \frac{1}{P_f} - \frac{1}{1} \right) atm^{-1} =$$

$$= 1.97 L \cdot atm = 4.93 L \cdot atm \cdot \left( \frac{1}{P_f} - 1 \right) = \left( \frac{4.93}{P_f} - 4.93 \right) L \cdot atm =$$

$$= (1.97 + 4.93) = 6.9 = \frac{4.93}{P_f}$$

$$P_f = \frac{4.93}{6.9} = \mathbf{0.71 atm}.$$


---

### Esercizio n. 2.6

Una lamina d'oro da 10.0 g a 18 °C viene stesa su una lamina di ferro di massa 20.0 g e che si trova alla temperatura di 55.6 °C. Sapendo che i **calori specifici** dei due materiali sono:

$$C_{\text{Au}} = 0.129 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$C_{\text{Fe}} = 0.444 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Trovare la temperatura finale dei metalli a contatto (si assuma che non vi siano perdite di calore verso l'esterno).

#### Svolgimento.

La temperatura finale, ovviamente, sarà la stessa per entrambi i metalli. Inoltre, il calore ceduto dal ferro sarà uguale al calore assorbito dall'oro.

$$Q_{\text{Au}} = - Q_{\text{Fe}}$$

$$m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot \Delta T = - m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot \Delta T$$

$$m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot (T_f - T_{\text{Au}}) = - m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot (T_f - T_{\text{Fe}})$$

$$m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot T_f + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot T_f = m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot T_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}}$$

$$(m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}}) \cdot T_f = m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot T_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}}$$

$$T_f = \frac{m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} \cdot T_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}}}{m_{\text{Au}} \cdot C_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}}}$$

$$T_f = \frac{10.0 \text{ g} \times 0.129 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 18 \text{ } ^\circ\text{C} + 20.0 \text{ g} \times 0.444 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 55.6 \text{ } ^\circ\text{C}}{10.0 \text{ g} \times 0.129 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} + 20.0 \text{ g} \times 0.444 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}} = 50.8 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

### Esercizio n. 2.7

Un campione di 0.27 moli di neon è tenuto in un recipiente a 2.50 atm e 298 K. Poi, si **espande adiabaticamente** in due condizioni differenti:

- reversibilmente fino a 1.00 atm;
- contro una pressione costante di 1.00 atm (irreversibilmente).

Calcolare la temperatura finale in ciascun caso.

#### Svolgimento.

- Il neon è un gas **monoatomico**, per cui la sua **capacità termica molare** è data (ipotizzando il gas ideale) dalla:

$$\bar{C}_v = \frac{3}{2} \cdot R.$$

Altre relazioni da ricordare sono:

$$\bar{C}_p = \frac{5}{2} \cdot R \quad \text{e} \quad \bar{C}_p - \bar{C}_v = R \quad \text{o} \quad C_p - C_v = n \cdot R.$$

Vale anche la:  $\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{5}{3}.$

Per cui, per i gas ideali monoatomici è:

$$\bar{C}_v = 12.47 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\bar{C}_p = 20.79 \text{ J/K} \cdot \text{mol}.$$

L'espansione è **adiabatica**. Questo significa che il sistema è isolato termicamente, per cui è necessariamente  $q = 0$  (non si hanno scambi di calore).

Se si ha un'espansione, allora il gas compie un lavoro di volume, per cui la sua **energia interna** deve diminuire e, di conseguenza, deve diminuire anche la sua temperatura.

In un'espansione adiabatica, per un gas ideale, valgono le seguenti relazioni:

$$P_i \cdot V_i^\gamma = P_f \cdot V_f^\gamma, \quad (\text{diversa dalla legge di Boyle, } P_i \cdot V_i = P_f \cdot V_f, \text{ per una espansione isoterma}).$$

$$\frac{P_f}{P_i} = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma; \quad \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f \cdot V_f}{P_i \cdot V_i}.$$

Per il gas in studio sono note le condizioni iniziali:

$$n = 0.27;$$

$$P_i = 2.50 \text{ atm};$$

$$T_i = 298 \text{ K};$$

$$\text{e, dunque: } V_i = \frac{n \cdot R \cdot T_i}{P_i} = 0.27 \text{ mol} \cdot 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{298 \text{ K}}{2.50 \text{ atm}} = \mathbf{2.64 \text{ L}}$$

Dello stato finale è nota solo la pressione finale:  $P_f = 1.00 \text{ atm}$ . Tuttavia, dalla  $P_i \cdot V_i^\gamma = P_f \cdot V_f^\gamma$ , è possibile ricavare il volume finale:

$$V_f^\gamma = \frac{P_i}{P_f} \cdot V_i^\gamma; \quad \Rightarrow \quad V_f = \left( \frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_i; \quad \Rightarrow \quad V_f = \left( \frac{2.50}{1.00} \right)^{\frac{3}{5}} \cdot 2.64 \text{ L} = 4.57 \text{ L}$$

e, quindi, la temperatura finale:

Allora:  $T_f = T_i \cdot \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = 298K \cdot \left( \frac{2.64}{4.57} \right)^{\frac{2}{3}} = 207K .$

Oppure, dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$T_f = \frac{P_f \cdot V_f}{n \cdot R} = \frac{1 \times 4.57}{0.27 \times 0.0821} = 207K .$$

Nota la temperatura finale è possibile calcolare la variazione di energia interna:

$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_v \cdot \Delta T = n \cdot \frac{3}{2} \cdot R \cdot \Delta T = n \cdot \frac{3}{2} \cdot R \cdot (T_f - T_i);$$

$$\Delta U = 0.27 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314 \cdot (207 - 298) = -306J .$$

Come detto **l'energia interna diminuisce**. Per il primo principio della termodinamica, questo è anche il lavoro fatto dal gas durante l'espansione:

$$\Delta U = w = -306J .$$

b) contro una pressione costante  $P_{est} = 1.00 atm$  (irreversibilmente).

Lo stato iniziale del gas è:

$$\begin{aligned} n &= 0.27; \\ P_i &= 2.50 atm; \\ T_i &= 298 K; \\ V_i &= 2.64 L. \end{aligned}$$

Mentre lo stato finale è:

$$\begin{aligned} n &= 0.27; \\ P_f &= 1.00 atm \text{ (l'espansione si arresta quando la pressione del gas uguaglia la pressione esterna).} \\ T_f &= ? K; \\ V_f &= ? L. \end{aligned}$$

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = -P_{est} \cdot (V_f - V_i) = -P_{est} \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_f}{P_f} - \frac{n \cdot R \cdot T_i}{P_i} \right), \quad \text{ove } P_f = P_{est} .$$

$$w = -P_{est} \cdot n \cdot R \cdot \left( \frac{T_f}{P_{est}} - \frac{T_i}{P_i} \right) = -n \cdot R \cdot T_f + n \cdot R \cdot T_i \cdot \frac{P_{est}}{P_i} .$$

Vale anche la seguente:

$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_v \cdot \Delta T = n \cdot \bar{C}_v \cdot (T_f - T_i) = n \cdot \bar{C}_v \cdot T_f - n \cdot \bar{C}_v \cdot T_i .$$



Dal primo principio della termodinamica:  $\Delta U = w$ , per cui si possono uguagliare queste due ultime espressioni:

$$n \cdot \bar{C}_v \cdot T_f - n \cdot \bar{C}_v \cdot T_i = -n \cdot R \cdot T_f + n \cdot R \cdot T_i \cdot \frac{P_{est}}{P_i}$$

$$n \cdot \bar{C}_v \cdot T_f + n \cdot R \cdot T_f = n \cdot \bar{C}_v \cdot T_i + n \cdot R \cdot T_i \cdot \frac{P_{est}}{P_i}$$

$$(\bar{C}_v + R) \cdot n \cdot T_f = \left( \bar{C}_v + R \cdot \frac{P_{est}}{P_i} \right) \cdot n \cdot T_i$$

$$T_f = \frac{\left( \bar{C}_v + R \cdot \frac{P_{est}}{P_i} \right) \cdot T_i}{(\bar{C}_v + R)} = \frac{\left( 12.47 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot \frac{1.00}{2.50} \right) \cdot 298 \text{ K}}{(12.47 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})} = \mathbf{226 \text{ K}}$$


---

### Esercizio n. 2.8

Si prenda in esame la seguente reazione:



Qual è il valore di  $\Delta_r H^\circ$  se:

- l'equazione è moltiplicata per due:  $\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -2905.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- la direzione della reazione viene invertita:  $\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 1452.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- il prodotto è **vapore** d'acqua invece di acqua **liquida**:

ovviamente, in questo caso, parte del calore serve per l'**evaporazione** dell'acqua:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g), \quad \Delta_r H_{vap}^0 &= \Delta_f \bar{H}^0(g) - \Delta_f \bar{H}^0(l) \\ \Delta_r H_{vap}^0 &= -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Quindi:

$$\Delta_r H_{tot}^0 = \Delta_r H^0 + 4 \times \Delta_r H_{vap}^0 = -1452.8 + 4 \times 44.0 = \mathbf{-1276.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$


---

### Esercizio n. 2.9

Le entalpie standard di formazione degli **ioni in soluzione acquosa** si ottengono assegnando arbitrariamente il valore zero agli ioni  $\text{H}^+$ , cioè:

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{H}^+ aq) = 0.$$

a) calcolare il valore di  $\Delta_f \bar{H}^0$  per gli ioni  $\text{Cl}^-$  per la seguente reazione:



b) L'entalpia standard di neutralizzazione per la reazione tra una soluzione di HCl e una soluzione di NaOH è  $-56.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcolare l'entalpia standard per la formazione dello ione idrossido a  $25^\circ\text{C}$ .

Svolgimento.

a) E' noto che: 
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu \Delta_f \bar{H}^0(\text{prod}) - \sum \nu \Delta_f \bar{H}^0(\text{reag}).$$

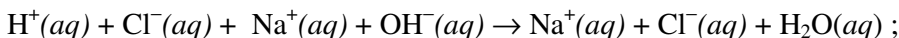
Per cui, per la reazione di dissociazione di  $\text{HCl}(g)$  è:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_{aq}^+) + \Delta_f \bar{H}^0(\text{Cl}_{aq}^-) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{HCl}_g).$$

Dalle tabelle dei dati termodinamici si trova che:  $\Delta_f \bar{H}^0(\text{HCl}_g) = -92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; quindi:

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{Cl}_{aq}^-) = \Delta_r H^\circ - \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_{aq}^+) + \Delta_f \bar{H}^0(\text{HCl}_g) = -79.9 - 0.0 - 92.3 = -167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Entalpia standard di neutralizzazione della reazione:



la reazione è semplicemente:  $\text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(aq)$ ,  $\Delta_r H^\circ = -56.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Dalle tabelle dei dati termodinamici si trova che:  $\Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{aq}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Per cui:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{aq}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_{aq}^+) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{OH}_{aq}^-)$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{OH}_{aq}^-) = \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{aq}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{H}_{aq}^+) - \Delta_r H^\circ$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{OH}_{aq}^-) = -285.8 - 0.0 + 56.2 = -229.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Esercizio n. 2.10

Quando si decompongono 2.00 g di idrazina a pressione costante, si trasferiscono 7.00 kJ di calore **all'ambiente**:



Qual è il  $\Delta_r H^\circ$  della reazione?

Svolgimento.

Per la reazione in questione:

**3** moli di idrazina, allo stato liquido, si decompongono formando **4** moli di ammoniaca, gas, e **1** mole di azoto, gas.

Dalle tabelle:

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{NH}_{3g}) = -46.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{N}_{2g}) = 0$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{N}_2\text{H}_{4g}) = +50.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Per cui è:

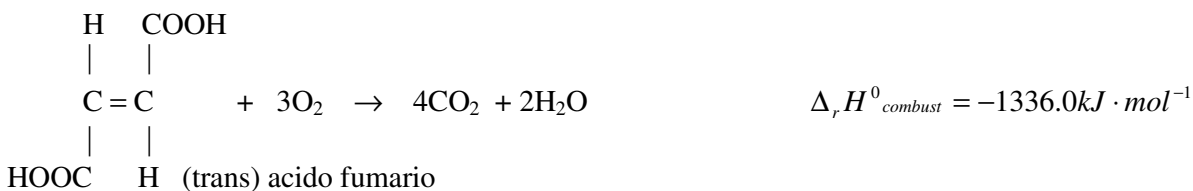
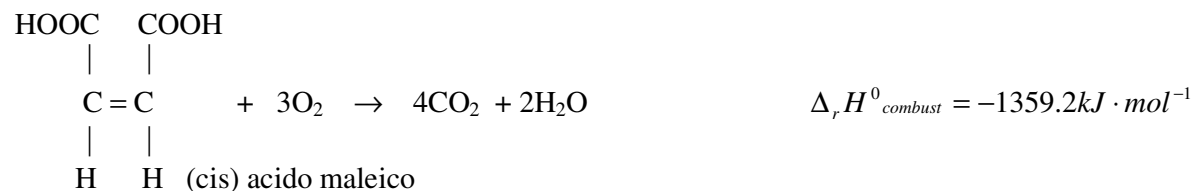
$$\Delta_r H^0 = 1 \cdot \Delta_f \bar{H}^0(\text{N}_{2g}) + 4 \cdot \Delta_f \bar{H}^0(\text{NH}_{3g}) - 3 \cdot \Delta_f \bar{H}^0(\text{N}_2\text{H}_{4l})$$

$$\Delta_r H^0 = 0 + 4 \cdot (-46.3) - 3 \cdot (50.63) = -185.2 - 151.9 = -337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$


---

**Esercizio n. 2.11**

Le **entalpie standard di combustione** degli acidi fumarico e maleico (per formare biossido di carbonio e acqua) sono:



Calcolare l'entalpia del processo di isomerizzazione:

**acido maleico (cis) → acido fumarico (trans).**

Svolgimento.

Si osservi che è sufficiente invertire la seconda reazione di combustione e sommarla alla prima:

$$\Delta_r H^0_{\text{isomerizz}} = -1359.2 + 1336.0 = -23.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$


---

### Esercizio n. 2.12

L'entalpia molare standard di **formazione** dell'ossigeno molecolare a 298 K è **zero**. Qual è il suo valore a 315 K?

$$\Delta_f \bar{H}^0(O_2) = 0 \quad (298 \text{ K})$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(O_2) = ? \quad (315 \text{ K})$$

Dalle tabelle:  $\bar{C}_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_v = 29.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol};$

da cui:  $dH = \bar{C}_p \cdot dT.$

Supponendo che  $\bar{C}_p$  rimanga costante in questo intervallo di temperatura:

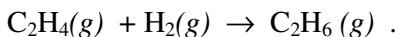
$$\Delta_f \bar{H}^0_{315} - \Delta_f \bar{H}^0_{298} = \bar{C}_p \cdot (315 - 298) = \bar{C}_p \cdot 17$$

$$\Delta_f \bar{H}^0_{315} = \Delta_f \bar{H}^0_{298} + \bar{C}_p \times 17 = 0 + 29.4 \times 17 = 500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$


---

### Esercizio n. 2.13

L'**idrogenazione** dell'etilene è:



Calcolare la variazione dell'**entalpia di idrogenazione** da 298 K a 398 K.

I valori di  $\bar{C}_p$  sono:

$$\bar{C}_p(\text{C}_2\text{H}_4) = 43.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\bar{C}_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 52.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\bar{C}_p(\text{H}_2) = 28.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}.$$

Svolgimento.

Interessa, dunque, conoscere **come varia con la temperatura l'entalpia** della reazione di idrogenazione.

Si applica la legge di Kirchhoff:

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1);$$

la quale afferma che la **differenza tra le entalpie di reazione** a due **temperature differenti** è proprio la **differenza delle entalpie di riscaldamento** dei prodotti e dei reagenti da  $T_1$  a  $T_2$ . Si assume che tutti i valori di  $\bar{C}_p$  siano **indipendenti dalla temperatura**.

Esempio, per un prodotto B ed un reagente A:

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Infatti:

$$\Delta C_p = C_p^B - C_p^A.$$

$$\text{Per cui: } \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) = (C_p^B - C_p^A) \cdot (T_2 - T_1)$$

$$= (C_p^B \cdot T_2 - C_p^B \cdot T_1) - (C_p^A \cdot T_2 - C_p^A \cdot T_1) = C_p^B \cdot \Delta T - C_p^A \cdot \Delta T = \Delta C_p \cdot \Delta T.$$

Si osservi che la differenza:  $C_p^B \cdot \Delta T - C_p^A \cdot \Delta T$  è la differenza delle entalpie di riscaldamento da  $T_1$  a  $T_2$  del prodotto B e del reagente A.

N.B. ricordare che le **capacità termiche** vanno moltiplicate per i corrispondenti **coefficienti stechiometrici**.

Quindi:

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) = (52.7 - 43.6 - 28.8) \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot (398 - 298) \text{ K} = -1970 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$


---

### Esercizio n. 2.14

Calcolare l'entalpia standard di formazione del **diamante**, sapendo che:



Svolgimento.

Sarà, quindi, per le due reazioni:

$$\Delta_r H^0_{\text{grafite}} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f \bar{H}^0(\text{CO}_2\text{g}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{grafite}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{O}_2\text{g})$$

$$\Delta_r H^0_{\text{diamante}} = -395.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f \bar{H}^0(\text{CO}_2\text{g}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{diamante}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{O}_2\text{g})$$

E, ricordando che per gli **elementi** nella loro **forma allotropica più stabile** ad una particolare temperatura, si assegna il valore **zero** a  $\Delta_f \bar{H}^0$ , si ha:

$$\Delta_r H^0_{\text{grafite}} = \Delta_f \bar{H}^0(\text{CO}_{2g}) - 0 - 0$$

$$\Delta_r H^0_{\text{diamante}} = \Delta_f \bar{H}^0(\text{CO}_{2g}) - \Delta_f \bar{H}^0(\text{diamante}) - 0;$$

da cui segue:

$$\Delta_r H^0_{\text{diamante}} = \Delta_r H^0_{\text{grafite}} - \Delta_f \bar{H}^0(\text{diamante}).$$

Infine:

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{diamante}) = \Delta_r H^0_{\text{grafite}} - \Delta_r H^0_{\text{diamante}}$$

$$\Delta_f \bar{H}^0(\text{diamante}) = -393.5 + 395.4 = \mathbf{1.9kJ \cdot mol^{-1}}.$$

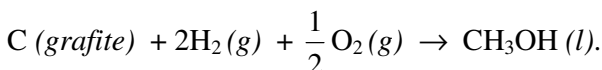

---

### Esercizio n. 2.15

Dai seguenti **calori di combustione**:

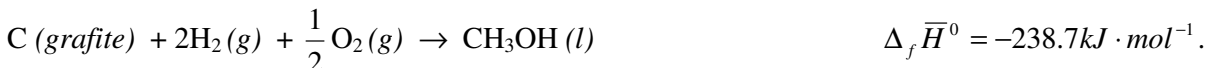
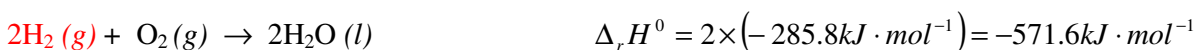
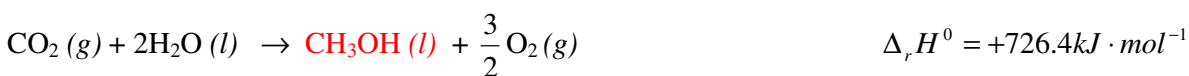


calcolare l'**entalpia di formazione** del metanolo dai suoi elementi:



Svolgimento.

Si osservi che si deve invertire la prima equazione e moltiplicare per 2 la terza equazione, mentre la seconda rimane invariata. Infine, si somma membro a membro:



**Esercizio n. 2.16**

L'attività metabolica umana rilascia circa  $1.0 \times 10^4$  kJ al giorno. Assumendo che il corpo umano sia equivalente a 50 kg di acqua, di quanto aumenterebbe la temperatura corporea se il corpo fosse un sistema isolato? Quanta acqua deve perdere il corpo mediante la traspirazione per mantenere la normale temperatura corporea ( $37^\circ\text{C}$ )?

Il calore di evaporazione dell'acqua è  $2.41$  kJ/g.

Svolgimento.

$$m = 50 \times 10^3 \text{ g} ,$$

$$q = 1.0 \times 10^4 \text{ kJ} ,$$

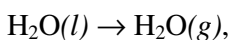
$$c_{sp} = 4.184 \text{ J/g K (calore specifico dell'acqua).}$$

Dalla relazione:

$$q = m \cdot c_{sp} \cdot \Delta T ,$$

$$\Delta T = \frac{q}{m \cdot c_{sp}} = \frac{1.0 \cdot 10^4 \cdot 10^3 \text{ J}}{50 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 4.184 \text{ J/g} \cdot \text{K}} = 47.8 \text{ K} .$$

Affinché la **temperatura resti costante** deve evaporare una certa quantità di acqua:



$$\Delta_r H_{vap}^0 = \Delta_f \bar{H}^0(g) - \Delta_f \bar{H}^0(l)$$

$$\Delta_r H_{vap}^0 = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Questo processo assorbe calore. Si vuole che la quantità di calore assorbita sia pari al calore  $q$  prodotto dall'attività metabolica.

$$\text{Massa di acqua che deve evaporare} = \frac{q}{C_{evap}} = \frac{1.0 \cdot 10^4 \text{ kJ}}{2.41 \text{ kJ/g}} = 4.1 \cdot 10^3 \text{ g} .$$

---

**Esercizio n. 2.17**