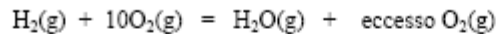


Esercizio 5.1

Per la seguente reazione:

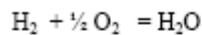


Calcolate:

- il ΔU a 25°C ;
- il ΔH a 498°K ;
- la temperatura massima che si raggiunge in una esplosione adiabatica della miscela con i reagenti inizialmente a 25°C dentro una bomba calorimetria sigillata ($\Delta V = 0$) sapendo che:

- Il calore di formazione dell' $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 58 \text{ Kcal/moli}$;
- $C_p(\text{H}_2) = C_p(\text{O}_2) = 6.5 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ moli}^{-1}$;
- $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 7.5 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ moli}^{-1}$;
- $R = 1.98 \text{ cal moli}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$;

Svolgimento



$$\text{a) } \Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

$$p\Delta V = nRT$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta n RT ; \Delta n = -1/2 \\ &= -58000 - (-1/2) (1.98 \text{ cal/moli}^\circ\text{K}) \times (298^\circ\text{K}) \\ &= -57700 \text{ cal}\end{aligned}$$

$$\text{b) } \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{498} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \int_{298}^{498} dT$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{H}_2\text{O}) - [C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_{498} = -58.45 \text{ Kcal}$$

$$\text{c) } C_v = C_p - R$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): C_v = 7.5 - 1.987 = 5.5 \text{ cal/moli K}$$

$\text{O}_2(\text{g})$: all'inizio vi sono 10 moli di O_2 , ne reagiscono 0.5 e ne rimangono 9.5

$$C_v (1 \text{ mole di O}_2) = (6.5 - 1.98) = 4.5 \text{ cal/moli K}$$

$$C_v (9.5 \text{ moli O}_2) = (4.5 \times 9.5) = 42.75 \text{ cal/K}$$

$$\Delta U = \sum_{i=1}^2 n_i C_{v,i} \Delta T$$

$$= [n_{(\text{H}_2\text{O})} C_{v(\text{H}_2\text{O})} + n_{(\text{O}_2)} C_{v(\text{O}_2)}] \Delta T$$

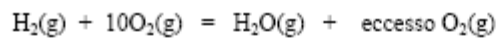
$$57700 = (5.5 + 9.5 \times 4.5) \times \Delta T = 48.25 \times \Delta T$$

$$\Delta T = T_x - T_{298} = 1196 \text{ K}$$

$$T_x = 1196 + 298 = 1494 \text{ K}$$

Esercizio 5.2

Per la seguente reazione:

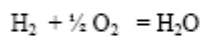


Calcolate:

- d) il ΔU a 25°C ;
- e) il ΔH a 498°K ;
- f) la temperatura massima che si raggiunge in una esplosione adiabatica della miscela con i reagenti inizialmente a 25°C dentro una bomba calorimetria sigillata ($\Delta V = 0$) sapendo che:

- Il calore di formazione dell' $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 58 \text{ Kcal/moli}$;
- $C_p(\text{H}_2) = C_p(\text{O}_2) = 6.5 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ moli}^{-1}$;
- $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 7.5 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ moli}^{-1}$;
- $R = 1.98 \text{ cal moli}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$;

Svolgimento



a) $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$

$$p\Delta V = nRT$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n RT ; \Delta n = -1/2 \\ &= -58000 - (-1/2) (1.98\text{cal/moli}^\circ\text{K}) \times (298^\circ\text{K}) \\ &= -57700 \text{ cal} \end{aligned}$$

d) $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

$$\Delta H_{498} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \int_{298}^{498} dT$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{H}_2\text{O}) - [C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_{498} = - 58.45 \text{ Kcal}$$

e) $C_v = C_p - R$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): C_v = 7.5 - 1.987 = 5.5 \text{ cal/moli K}$$

EsercS

$\text{O}_2(\text{g})$: all'inizio vi sono 10 moli di O_2 , ne reagiscono 0.5 e ne rimangono 9.5

$$C_v(1 \text{ mole di O}_2) = (6.5 - 1.98) = 4.5 \text{ cal/moli K}$$

$$C_v(9.5 \text{ moli O}_2) = (4.5 \times 9.5) = 42.75 \text{ cal/K}$$

$$\Delta U = \sum_{x=1}^2 n_x C_v \Delta T$$

$$= [n_{(\text{H}_2\text{O})} C_{v(\text{H}_2\text{O})} + n_{(\text{O}_2)} C_{v(\text{O}_2)}] \Delta T$$

$$57700 = (5.5 + 9.5 \times 4.5) \times \Delta T = 48.25 \times \Delta T$$

$$\Delta T = T_x - T_{298} = 1196 \text{ K}$$

$$T_x = 1196 + 298 = 1494 \text{ K}$$

Esercizio 5.3

Quale è la variazione di Entalpia corrispondente al riscaldamento di 1 mole di ghiaccio da $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino allo stato di vapor d'acqua a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$?

$$C_p(\text{ghiaccio, H}_2\text{O vapore}) = 37.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O liquida}) = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{vaporizzazione}) = 9.717 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ a } 100\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{fusione}) = 1.436 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ a } 0\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Si assumano costanti i valori di C_p nell'intervallo di temperature considerato.

Il processo consiste di cinque stadi:

- 1) - da ghiaccio $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ghiaccio a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) - da ghiaccio a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad acqua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) - da acqua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad acqua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 4) - da acqua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vapore a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 5) - da vapore a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vapore a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}(1) + \Delta H^{\circ}(2) + \Delta H^{\circ}(3) + \Delta H^{\circ}(4) + \Delta H^{\circ}(5)$$

$$= \int_{268}^{273} C_p dT + \Delta H^{\circ}_{273}(\text{fusione}) + \int_{273}^{373} C_p dT + \Delta H^{\circ}_{373}(\text{vaporizzazione}) + \int_{373}^{378} C_p dT$$

$$= 37.7 \times (273 - 268) + 1436 \times 4.184 + 75.3 \times (373 - 273) + 9717 \times 4.184 + 37.7 \times (378 - 373)$$

$$54.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esercizio 5.4

Il volume molare di un certo solido risulta ad 1 atm e 350.75 K (sua temperatura di fusione) di $161.0\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$. Alla temperatura ed alla pressione suddette il volume molare del liquido è di $163.3\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$. A 100 atm la temperatura di fusione cambia in 351.26 K .

Calcolare l'entalpia e l'entropia di fusione (ΔH_{fus} e ΔS_{fus}). Nell'integrazione dell'equazione di Clapeyron considerare i ΔH_{fus} e ΔS_{fus} costanti.

Ricordare che:

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times \text{m}^3$$

Soluzione:

$$\Delta V_{fus,m} = (V_{m,liq} - V_{m,sol}) = 163.3 - 161.0 = 2.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 2.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}; \quad 100 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$$

Equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V_{fus}}$$

In forma integrata:

$$p \sim p^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \times \ln \frac{T}{T^*}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \Delta H_{fus} &= \frac{(p - p^*)}{\ln \frac{T}{T^*}} \times \Delta V_{fus} \quad ; \quad \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T^*} \\ &= \frac{1.0325 \times 10^7 - 1.0325 \times 10^5}{\ln \frac{351.26}{350.75}} \times 2.3 \times 10^{-6} = 16.169 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$