

Esercizio 2.1

Il carburo di calcio CaC_2 , reagisce con acqua a formare acetilene C_2H_2 e idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La reazione: $\text{CaC}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{C}_2\text{H}_{2(g)}$

ha $\Delta H^0 = -127,2 \text{ kJ}$. Calcolare il ΔH_f^0 del carburo di calcio.

Dalle tabelle: $\Delta H_f^0(\text{Ca}(\text{OH})_2) = -986,2 \text{ kJ}$

$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) = +226,7 \text{ kJ}$

$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ}$

Soluzione:

$$\Delta H_r^0 = \sum_n \Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum_n \Delta H_f^0(\text{reagenti}) = -127,2 \text{ kJ}$$

$$-127,2 = [226,7 + (-986,2)] - [2 \times 285,8 + \Delta H_f^0(\text{CaC}_2)]$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0(\text{CaC}_2) = -60,7 \text{ kJ}$$

Esercizio 2.2

Le variazioni di entalpia e di entropia nella trasformazione a pressione costante di una certa sostanza, nell'intervallo di temperature da 250°C a 300°C valgono mediamente 1400 kcal e 5 kcal/K . Determinare il campo di temperatura entro il quale la trasformazione è spontanea.

Soluzione:

La reazione è spontanea se $\Delta G < 0$. Inoltre sappiamo che $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Dunque combinando le relazioni scritte:

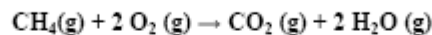
La reazione è spontanea per $\Delta H - T\Delta S < 0$, $\Delta H < T\Delta S$.

La retta che identifica ΔG , in un grafico ΔG - T è decrescente di pendenza ΔS . Il valore di temperatura al quale la reazione diventa spontanea è quindi $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{1400}{5} \text{ K} = 280 \text{ K}$. La reazione non è spontanea a temperature inferiori.

Esercizio 3.1

Calcolare la variazione di energia libera standard per la combustione completa di una mole di metano e prevedere se la reazione è spontanea

La reazione di combustione del metano è:



Attingiamo ai dati termodinamici tabulati e applichiamo la formula $\Delta G^0 = \sum n \Delta G_f^0 \text{prodotti} - \sum n \Delta G_f^0 \text{reagenti}$

Si ha:

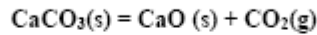
$$\Delta G^0 = (1 \text{ mol}) [\Delta G_f^0 \text{CO}_2] + (2 \text{ mol}) [\Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}] - (1 \text{ mol}) [\Delta G_f^0 \text{CH}_4] - (2 \text{ mol}) [\Delta G_f^0 \text{O}_2] =$$

$$= (1) (-394,4 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol}) (-237,0 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol}) (-50,8 \text{ kJ/mol}) - (2 \text{ mol}) (0) = -817,6 \text{ kJ}$$

Poiché il valore di ΔG^0 è **negativo** ciò significa che la **reazione è spontanea** in accordo con la nostra esperienza quotidiana durante la quale vediamo che il metano brucia costituendo un importante combustibile

Esercizio 3.2

Determinare la variazione dell'entropia standard di decomposizione di una mole di carbonato di calcio secondo la reazione :



Attingiamo ai dati termodinamici tabulati e applichiamo la formula $\Delta S^\circ = \sum n \Delta S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum n \Delta S^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta S^\circ = (1 \text{ mol}) [\Delta S^\circ_{\text{CaO}}] + (1 \text{ mol}) [\Delta S^\circ_{\text{CO}_2}] - (1 \text{ mol}) [\Delta S^\circ_{\text{CaCO}_3}] =$$

$$(1 \text{ mol}) [39.8 \text{ J/mol K}] + (1 \text{ mol}) [213.7 \text{ J/mol K}] - (1 \text{ mol}) [92.9 \text{ J/mol K}] = 160.6 \text{ J/K}$$

Esercizio 3.3

Calcolare la variazione dell'energia libera standard per la reazione del precedente esempio da valori di ΔS° e ΔH° .

Il valore di ΔS° , calcolato nel precedente esercizio, è 160.6 J/K ovvero 0.1606 kJ/K. Per ottenere ΔH° attingiamo ai dati termodinamici tabulati e applichiamo la formula $\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ_{\text{prodotti}} - \sum n \Delta H^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta H^\circ = (1 \text{ mol}) [\Delta H^\circ_{\text{CaO}}] + (1 \text{ mol}) [\Delta H^\circ_{\text{CO}_2}] - (1 \text{ mol}) [\Delta H^\circ_{\text{CaCO}_3}] = (1 \text{ mol}) [-635.3 \text{ kJ/mol}] + (1 \text{ mol}) [-393.5 \text{ kJ/mol}] - (1 \text{ mol}) [-120.70 \text{ kJ/mol}] = 178.2 \text{ kJ}$$

Per trovare ΔG° usiamo la relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = 178.2 \text{ kJ} - 298.15 \text{ K} \times 0.1606 \text{ kJ/K} = 130.3 \text{ kJ}$$

La temperatura a cui si è fatto riferimento è quella di 25°C (298.15 K) che corrisponde alla temperatura allo stato standard. Il valore positivo di ΔG° ci fornisce indicazioni sulla non spontaneità della reazione.

Esercizio 3.4

Calcolare la variazione di energia libera standard della sintesi del cloruro di nitrosile a partire da monossido di azoto e cloro. Calcolare inoltre la variazione di energia libera quando $P_{\text{NO}} = 0.30$ atm, $P_{\text{Cl}_2} = 0.10$ atm e $P_{\text{NOCl}} = 0.45$ atm

La reazione è $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOCl}(\text{g})$

Attingiamo ai dati termodinamici tabulati e applichiamo la formula $\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ_{\text{prodotti}} - \sum n \Delta G_f^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta G^\circ = (2 \text{ mol}) [\Delta G_f^\circ_{\text{NOCl}}] - (2 \text{ mol}) [\Delta G_f^\circ_{\text{NO}}] - (1 \text{ mol}) [\Delta G_f^\circ_{\text{Cl}_2}] = (2 \text{ mol}) (66.2 \text{ kJ/mol}) - (2 \text{ mol}) (86.6 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol}) (0) = -40.8 \text{ kJ}$$

Per determinare ΔG in condizioni non standard (in questo caso le pressioni non sono pari a 1 Atm) applichiamo l'equazione $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Per prima cosa ci calcoliamo il quoziente di reazione Q:

$$Q = (P_{\text{NOCl}})^2 / (P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{Cl}_2}) = (0.45)^2 / (0.30)^2 \times 0.10 = 22.5$$

Da cui:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -40800 \text{ J} + (8.314 \text{ J/mol K} \times 298.15 \text{ K}) \ln 22.5 = -3.31 \times 10^4 \text{ J} = -33.1 \text{ kJ}$$

Richiami di teoria

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Poiché l'entropia è una quantità positiva, questo risultato indica che l'energia di Gibbs di un sistema, a pressione costante, **diminuisce al crescere della temperatura**.

Equazione di Gibbs-Helmholtz:
$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}.$$

Con la **prima legge** della termodinamica ci si occupa dei bilanci di energia, mentre con la **seconda legge** della termodinamica si può decidere quali processi possono avvenire spontaneamente. Tuttavia, la forma di queste equazioni non è la più conveniente da usare nelle situazioni pratiche. Per esempio, dal secondo principio dobbiamo calcolare la **variazione di entropia sia del sistema sia dell'ambiente**. In genere, però, siamo interessati soltanto a quello che avviene nel sistema e non ci preoccupiamo di quello che accade nell'ambiente. Sarebbe, quindi, più semplice poter stabilire dei criteri per l'equilibrio e la spontaneità in termini di variazione di una particolare funzione termodinamica del sistema e non dell'intero universo. Questa funzione esiste ed è chiamata **energia di Gibbs**. Essa è definita nel seguente modo:

$$G = H - T \cdot S.$$

Per ovvie ragioni, anche la funzione G è una funzione di stato.

A **temperatura costante**, la variazione dell'energia di Gibbs del sistema in un processo infinitesimo è:

$$dG_{sist} = dH_{sist} - T \cdot dS_{sist}.$$

Possiamo usare dG_{sist} quale criterio per l'equilibrio e la spontaneità, infatti:

$$dG_{sist} \leq 0,$$

ove il segno $<$ indica un processo spontaneo e l'uguaglianza indica l'equilibrio a temperatura e pressione costanti.

Per un processo finito isotermico $1 \rightarrow 2$, la variazione di energia di Gibbs è:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Proprietà dell'energia libera di Gibbs

- Dipendenza di G dalla temperatura:

dall'equazione: $dG = V \cdot dP - S \cdot dT$, a pressione costante, questa equazione diventa:

$dG = -S \cdot dT$. Quindi, la variazione di G rispetto a T , a pressione costante, è:

...

Per un processo finito, G e H diventano ΔG e ΔH e l'equazione diventa:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Questa equazione è importante perché mette in relazione la dipendenza dalla temperatura della variazione dell'energia di Gibbs e, quindi, la posizione dell'equilibrio con la variazione di entalpia.

- Dipendenza di G dalla pressione:

dall'equazione: $dG = V \cdot dP - S \cdot dT$, a temperatura costante, questa equazione diventa:

$dG = V \cdot dP$. Quindi, la variazione di G rispetto a P , a temperatura costante, è:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Poiché il volume è una quantità positiva, questo risultato indica che l'energia di Gibbs di un sistema, a temperatura costante, cresce sempre al crescere della pressione.

Se la pressione del sistema cambia da P_1 a P_2 , la variazione di energia di Gibbs è data da:

$$\int_1^2 dG = G_2 - G_1 = \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP.$$

Per un gas ideale $V = nRT/P$, quindi: $\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \cdot dP = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$.

Per lo stato standard $P_1 = 1 \text{ bar}$ ($G_1 = G^\circ$), quindi:

$$G = G^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}, \text{ oppure, in quantità molari: } \bar{G} = \bar{G}^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}.$$

Dove \bar{G} dipende sia dalla temperatura sia dalla pressione, mentre \bar{G}° è funzione solo della temperatura. Quest'ultima equazione lega l'energia libera di Gibbs molare di un gas ideale alla sua pressione.

Se, invece di un gas ideale, abbiamo un liquido o un solido, si ha che il volume è quasi indipendente dalla pressione applicata: può, dunque, essere considerato costante e si può portare fuori dal segno di integrale:

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP = V \cdot \int_{P_1}^{P_2} dP = V \cdot (P_2 - P_1) = V \cdot \Delta P, \quad \text{ossia: } G_2 = G_1 + V \cdot \Delta P.$$

In genere, le energie di Gibbs di liquidi e solidi sono molto meno dipendenti dalla pressione e quindi si può trascurare la variazione di G con P , a meno che non si stia trattando di processi

geologici che avvengono all'interno della Terra, o in laboratorio creando condizioni particolari di alta pressione.

Si può ricavare una funzione termodinamica simile a G per processi in cui la temperatura ed il volume sono mantenuti costanti. E' l'energia libera di Helmholtz, definita nel seguente modo:

$$A = U - T \cdot S$$

Dove tutte le grandezze si riferiscono al sistema.

Per ovvie ragioni, anche la funzione A è una funzione di stato.

A temperatura costante, la variazione dell'energia di Helmholtz del sistema in un processo infinitesimo è:

$$dA_{int} = dU_{int} - T \cdot dS_{int}.$$

A temperatura e volume costanti, i criteri per l'equilibrio e la spontaneità sono:

$$dA_{int} \leq 0,$$

Per un processo finito isotermico $1 \rightarrow 2$, la variazione di energia di Helmholtz è:

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S.$$

Anche questa funzione ci permette di determinare la quantità di lavoro compiuto in un determinato processo. Infatti, per un processo infinitesimo a temperatura costante:

$dA = dU - T \cdot dS$. Per un cambiamento reversibile è: $\delta q_{rev} = T \cdot dS$, quindi:

$dA = dU - \delta q_{rev}$, mentre, dal primo principio: $dU = \delta q_{rev} + \delta w$, quindi: $dA = \delta q_{rev} + \delta w - \delta q_{rev}$,

ed infine: $dA = \delta w_{rev}$. Per un processo finito: $\Delta A = w_{rev}$.

Se $\Delta A < 0$ il processo avverrà spontaneamente e w_{rev} rappresenta il lavoro che può essere compiuto dal sistema sull'ambiente se il cambiamento è condotto reversibilmente (è il lavoro massimo che si può ottenere).

Esercizio 4.1

Consideriamo la reazione del metabolismo del glucosio ad acqua e biossido di carbonio a 25°C:



Le misure calorimetriche e i dati riportati nelle tabelle dei dati termodinamici forniscono le seguenti variazioni per la combustione di 1 mole di glucosio:

$$\Delta_r U = -2801.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S = 260.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Quanta energia può essere ricavata come lavoro?

Svolgimento.

Calcoliamo la variazione dell'energia di Helmholtz dall'equazione:

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T \cdot \Delta_r S,$$

$$\Delta_r A = -2801.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 260.7 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -2879.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Commento: il risultato mostra che il lavoro massimo teoricamente ottenibile dal metabolismo del glucosio ($2879.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) è di fatto maggiore della variazione di energia interna ($2801.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). La ragione sta nel fatto che il processo è accompagnato da un aumento di entropia, che contribuisce al lavoro massimo. In pratica, soltanto una parte di questo lavoro viene trasformato in attività biologica utile.

Esercizio 4.2

Le entalpie molari di fusione e vaporizzazione dell'acqua sono, rispettivamente, $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $40,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le variazioni entropia per la fusione e per la vaporizzazione di 1 mole di acqua sono, rispettivamente, $22,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $109,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcolare il valore di ΔG per la fusione del ghiaccio a:

- a) $0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- b) $10 \text{ }^\circ\text{C}$;
- c) $-10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si assuma che sia l'entalpia che l'entropia molari siano indipendenti dalla temperatura.

Svolgimento.

In tutti e tre i casi si usa l'equazione: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

- a) Al punto di fusione normale del ghiaccio:

$$\Delta G = 6,01 \text{ kJ} - 273 \text{ K} \cdot 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 0 \text{ kJ}.$$

- b) A $10 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta G = 6,01 \text{ kJ} - 283 \text{ K} \cdot 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -0,22 \text{ kJ}.$$

- c) A $-10 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta G = 6,01 \text{ kJ} - 263 \text{ K} \cdot 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 0,22 \text{ kJ}.$$

Questi risultati sono in accordo con quanto conosciamo: a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ il sistema è all'equilibrio e $\Delta G = 0$; a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ il ghiaccio fonde spontaneamente e $\Delta G < 0$; a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ il ghiaccio non fonde spontaneamente e $\Delta G > 0$.

Esercizio 4.3

Un campione di $0,590$ moli di un gas ideale, inizialmente a 300 K e $1,5 \text{ bar}$, è compresso isotermicamente fin quando la pressione raggiunge $6,90 \text{ bar}$. Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per questo processo.

Svolgimento.

Dall'equazione: $\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_f}{P_i}$, si ha:

$$\Delta G = 0,590 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{6,90}{1,50} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Esercizio 4.4

Senza far uso delle tabelle dei dati termodinamici, calcolare la quantità $\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ$ per la seguente reazione a 298K:



Assumere un comportamento da gas ideale.

Svolgimento.

Dalle equazioni:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad \text{e} \quad \Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ, \text{ sottraendo membro a membro:}$$

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ - \Delta_r U^\circ + T \cdot \Delta_r S^\circ =$$

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r U^\circ; \quad \text{è noto che:} \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r (PV), \quad \text{per cui:}$$

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r (PV) - \Delta_r U^\circ = \Delta_r (PV).$$

Se assumiamo valga la legge dei gas ideali, a temperatura costante è: $\Delta_r (PV) = \Delta_r n \cdot R \cdot T$, quindi:

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ = \Delta_r (PV) = \Delta_r n \cdot R \cdot T.$$

Nella reazione in studio da 1 mole di gas si formano 2 moli di gas, per cui:

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r A^\circ = \Delta_r n \cdot R \cdot T = (2-1) \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 2,48 \text{ kJ mol}^{-1}.$$