

ESERCIZI di TERMODINAMICA

1

Un gas ideale monoatomico, inizialmente alla pressione $p_0 = 2 \text{ atm}$ e volume $V_0 = 10 \text{ litri}$ compie una trasformazione reversibile specificata da

$$p = p_0 \left[1 + \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \right]$$

fino a raddoppiare il volume. Calcolare il calore scambiato durante la trasformazione.]

Suggerimenti: specificare le condizioni iniziali e finali; ricordarsi che la trasformazione è reversibile; è necessario il valore della capacità termica a volume costante che è noto (il gas è ideale e monoatomico); procedere utilizzando le equazioni letterali e sostituire i valori numerici solo alla fine.

[Risultato: $q=117 \text{ L x atm}$]

2

Un gas ideale monoatomico, di volume iniziale $V_0 = 10^{-2} \text{ m}^3$ alla temperatura $T_0 = 20^\circ\text{C}$ contenuto in un recipiente diatermico (le pareti consentono gli scambi termici), viene compresso sottoponendolo alla pressione $p = 2 \text{ MPa}$ mantenuta costante. Una volta raggiunto l'equilibrio, la temperatura del gas risulta aumentata di 80°C ed il volume è diventato $V = V_0/10$. Determinare la quantità di calore scambiata dal gas con l'ambiente esterno.

Considerare una mole di gas ideale. [Risultato: $q=-17 \text{ kJ}$]

3

Un gas ideale monoatomico è contenuto in un cilindro munito di pistone mobile. All'interno del cilindro è inserita una resistenza di 10 Ohm , e le pareti del contenitore non consentono scambio di calore con l'esterno. Il gas si trova inizialmente alla temperatura di 30°C , è in equilibrio con una pressione esterna costante pari a 2 bar , e occupa un volume di 10 litri . Sulla resistenza viene fatta circolare una corrente elettrica di 1 Ampère per 100 secondi . Qual è il volume del gas e qual'è la sua temperatura dopo avere raggiunto il nuovo stato di equilibrio?

Suggerimenti: il calore prodotto per effetto Joule è dato da $R I^2 \Delta t$ (è il lavoro elettrico che viene convertito in calore) dove I è l'intensità di corrente in Ampère, R è la resistenza in Ohm e t il tempo in secondi. Notare che il numero di moli è diverso da uno. Considerare $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$.

[Risultato: $T_f = 89^\circ\text{C}$, $V_f = 12 \text{ L}$]

4

A 2 kg di acqua liquida viene fornita una certa quantità di calore in modo da innalzarne la temperatura facendo espandere il volume dell'1%. Noti $c_p = 4187 \text{ J/K kg}$ e $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, quanto calore è stato fornito?

Suggerimenti: per risolvere l'esercizio è sufficiente conoscere il valore di ΔT ;

[Risultato: 419 kJ]

5

Su una resistenza di 10 Ohm con capacità termica $C_p = 8.4 \text{ J/K}$ ed inizialmente alla temperatura di 25°C , viene fatta passare una corrente di 1 Ampere per un secondo. Calcolare la variazione di entropia della resistenza

- 1) se la resistenza è termicamente isolata
- 2) se viene mantenuta a temperatura costante.

Suggerimenti: il calore prodotto per effetto Joule è dato da $R I^2 \Delta t$ (è il lavoro elettrico che viene convertito in calore) dove I è l'intensità di corrente in Ampère, R è la resistenza in Ohm e t il tempo in secondi. [Risultato: 1) $\Delta S = 0.035 \text{ J/K}$; 2) $\Delta S = 0$]

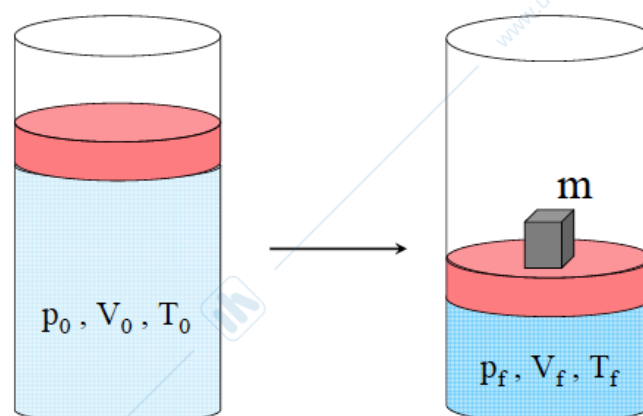
6

Tre chilogrammi di neve alla temperatura di 0°C sono gettati in un recipiente termicamente isolato contenente 3 Kg di acqua a 90°C . Determinare la variazione globale di entropia del sistema, se il calore di fusione del ghiaccio è di 336 kJ/kg ed il calore specifico dell'acqua è di 4.2 kJ/kg K .

[Risultato: $\Delta S = 0.56 \text{ kJ/K}$]

7

Una mole di gas perfetto è contenuta in un cilindro munito di pistone mobile senza attriti, avente un diametro di 10 cm, in equilibrio termico e meccanico con l'ambiente esterno alla temperatura di 25°C ed alla pressione di 1 bar. Sul pistone viene istantaneamente appoggiata una massa di 100 kg che provoca la compressione del gas. Sapendo che l'accelerazione di gravità è pari a 9.81 m/s^2 , determinare il lavoro di volume fatto sul sistema e la corrispondente variazione di entropia del sistema e dell'ambiente.



Suggerimenti: Il processo è isoterma e isobara; quando si aggiunge la massa m , sul pistone viene esercitata una pressione che è la somma della pressione esterna di 1 bar e quella generata dalla massa.

[Risultato: $w = 3.1 \text{ kJ}$; $\Delta S = 3.7 \text{ kJ/K}$]

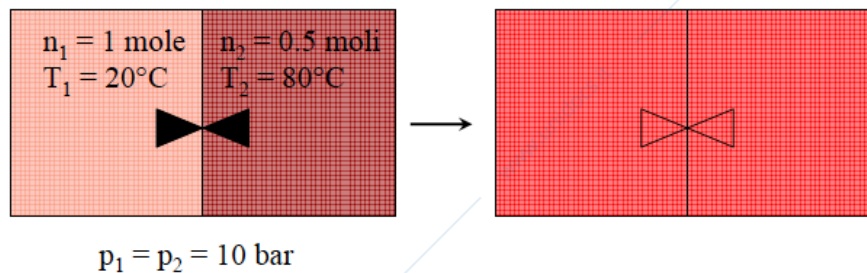
8

Riguardo al precedente problema, come bisognerebbe operare per realizzare $\Delta S=0$?

9

Un recipiente contiene una mole di elio alla temperatura di 20°C ed alla pressione di 10 bar. Un secondo recipiente contiene mezza mole di elio alla temperatura di 80°C ed alla stessa pressione. Ad un certo istante viene aperta una valvola che mette in comunicazione i due recipienti. Determinare lo stato di equilibrio finale e la variazione di entropia rispetto allo stato iniziale, supponendo che i recipienti siano termicamente isolati ed a volume costante, e che l'elio si comporti come un gas ideale.

Raffiguriamo il problema come segue:



Suggerimenti: si noti che, dopo il mescolamento, i due gas si troveranno alla stessa pressione iniziale perché in 1 e in 2 le pressioni sono uguali.

[Risultato: $T_f = 40^\circ\text{C}$; $\Delta S = 0.12 \text{ J/K}$]

10

Riguardo al precedente problema, spiegare perché una variazione positiva dell'entropia è un risultato atteso.

11

Calcolare il lavoro di volume ed il calore assorbito da 5 moli di acqua durante l'ebollizione a pressione atmosferica, nota la corrispondente variazione entropica molare $\Delta S_{eb} = 109.0 \text{ J/K mole}$.

Suggerimenti: la pressione atmosferica è 1 bar. [Risultato: $w = -15.5 \text{ kJ}$; $q = 203.3 \text{ kJ}$]

12

a) Si dia l'espressione di ΔS per n moli di gas ideale sottoposto alla trasformazione $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$.

b) Calcolare il valore di ΔS per una mole di gas ideale sottoposta ad un raddoppio del volume in condizioni isoterme.

c) Calcolare il valore di ΔS per una mole di gas ideale sottoposta ad un dimezzamento del volume e ad un raddoppio della temperatura assoluta.

Risultato: a) $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n c_v \ln \frac{p_2}{p_1}$, $\Delta S = R \ln 2$, b) $\Delta S = (c_v - R) \ln 2$

13

Un pezzo di ferro di 2 Kg a 500 °C viene gettato nell'acqua a 100 °C in equilibrio con il suo vapore alla pressione di 1 bar. Quant'è la variazione totale di entropia? (Il calore specifico del ferro è pari a 450 J/kg K).

Suggerimento: l'acqua è in quantità tale che, dopo aver assorbito calore dal ferro, continua ad essere presente acqua liquida in equilibrio con il vapore al suo punto di ebollizione. [Risultato: $\Delta S=304$ J/K]

14

Un campione di 10 kg di acqua a 20 °C è convertito in ghiaccio a -10 °C ponendolo a contatto con un termostato a -10 °C. Calcolare la variazione di entropia per il sistema costituito dal termostato e dal campione. Il calore di fusione del ghiaccio è di 334 kJ/kg, mentre i calori specifici dell'acqua e del ghiaccio sono rispettivamente 4.18 kJ/kg K e 2.09 kJ/kg K.

Risultato: $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = -15.97$ kJ K⁻¹, $\Delta S_{\text{Term.}} = +16.06$ kJ K⁻¹, $\Delta S_{\text{tot}} = +92$ J K⁻¹

15

Calcolare ΔS quando 100 g di etanolo ($c_p=111.5$ J K⁻¹ mol⁻¹, PM=46) alla temperatura di 60 °C sono mescolati con 150 g di etanolo alla temperatura di 10 °C in un recipiente termicamente isolato.

[Risultato: $\Delta S=2.0$ J K⁻¹]

16

Del ghiaccio immerso in acqua viene parzialmente fuso mettendolo a contatto per 10 minuti con una resistenza di 100 Ohm su cui passa una corrente di 0.1 Ampere. Quanto valgono le variazioni di entropia, di entalpia e di energia libera di Gibbs del sistema acqua + ghiaccio supposto essere a pressione costante?

Risultato: $\Delta S = 2.2$ J K⁻¹, $\Delta H = 600$ J, $\Delta G = 0$

Spiegare perché la variazione di energia libera è nulla.

17

Tre chilogrammi di neve alla temperatura di 0 °C sono gettati in un recipiente termicamente isolato contenente 3 Kg di acqua a 90 °C. Determinare la variazione globale di entropia del sistema, se il calore di fusione del ghiaccio è di 336 kJ/kg ed il calore specifico dell'acqua è di 4.2 kJ/kg K.

[Risultato: $\Delta S=0.56$ kJ K⁻¹]

18

Due campioni di 1 kg di acqua ($c_p = 4.18 \text{ kJ/K kg}$) a temperature diverse vengono mescolati a pressione costante, e all'interno di un contenitore che non consente scambio di calore con l'esterno, per ottenere dell'acqua alla temperatura di 25°C . Qual è la temperatura dei due campioni se la variazione di entropia nel mescolamento è $\Delta S = 11.8 \text{ J/K}$?

Risultato: $T_1 = 9.2^\circ\text{C}$, $T_2 = 40.8^\circ\text{C}$ (o viceversa)

19

Una mole di gas ideale monoatomico compie un ciclo di Carnot tra le temperature $T_1 = 400^\circ\text{C}$ e $T_2 = 300^\circ\text{C}$. Nel ramo di espansione isoterma a temperatura superiore il volume iniziale è di 1 litro e quello finale è di 5 litri. Calcolare il lavoro compiuto durante un ciclo e le quantità di calore scambiato con le due riserve termiche.

Risultato: $w = 1338 \text{ J}$, $q_1 = 9005 \text{ J}$, $q_2 = 7667 \text{ J}$

Si considerino tutte le quantità in modulo.

20

Si dimostrino le seguenti identità:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha$$

(α è il coefficiente di espansione isobara)

21

La variazione di entropia per una espansione isoterma è data da

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Valutare tale integrale per un gas ideale ricorrendo alla relazione di Maxwell opportuna.

22

La temperatura di solidificazione di un dato solvente è di 21.0°C quando è puro, e diminuisce di 3.0°C quando la sua frazione molare è ridotta a 0.98 per aggiunta di un composto insolubile nella fase solida. Determinare l'entalpia di fusione del solvente.

[Risultato: $\Delta H_{m,\text{fus}} = 4790 \text{ J/mol}$]

23

Quant'è l'abbassamento della temperatura di congelamento di una soluzione di un polimero in acqua, data la pressione osmotica $\Pi = 38 \text{ mmHg}$ a 25°C ? (la costante crioscopica dell'acqua è $K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$).

[Risultato: $\Delta T_{\text{cr}} = 0.0037^\circ\text{C}$]

24

L'albumina nel siero umano ha un peso molecolare di circa 69 kg/mole. Quant'è a 25 °C il dislivello della colonna d'acqua in equilibrio, attraverso una membrana impermeabile all'albumina, con una soluzione a 20 gr/litro? (assumere densità dell'acqua pari a 1 kg/litro).

[Risultato: $\Delta h = 0.07$ m]

25

A 30 °C una soluzione di uno zucchero non volatile in acqua ha una tensione di vapore di 31.207 Torr, mentre l'acqua pura ha una tensione di vapore di 31.824 Torr. Calcolare la pressione osmotica della soluzione (peso molecolare dell'acqua = 18 g /mole , densità = 1 g /cm³).

[Risultato: $\Pi = 26$ atm]

26

0.1 kg di etere (PM = 74.0 gr/mole) contengono 0.01 kg di un composto non volatile. La pressione di vapore è di 426 mmHg a 20 °C , mentre quella dell'etere puro alla stessa temperatura è di 442 mmHg. Calcolare il peso molecolare del soluto.

[Risultato: $M_w = 209.6$ g/mol]

27

Una membrana permeabile al solo solvente separa due soluzioni di zucchero in acqua con concentrazioni 0.03 moli/litro (scomparto A) e 0.01 moli/litro (scomparto B). Sotto quali condizioni il sistema a 25 °C è all'equilibrio?

[Risultato: $\Delta \Pi = 0.489$ atm (0.496 bar)]

28

Riferendosi all'esercizio 27, ottenere l'equazione rigorosa, in funzione delle attività del solvente nei due scomparti, della pressione osmotica, o meglio di $\Delta \Pi$. Inoltre, dopo aver ottenuto l'espressione in funzione delle attività, operare le approssimazioni per soluzioni diluite e ottenere l'espressione in funzione delle concentrazioni molari.

29

Determinare la temperatura di equilibrio termico di un cubo di rame di lato 5 cm inizialmente alla temperatura di 20 °C che viene messo in contatto con un cubo di grafite di lato uguale inizialmente alla temperatura di 800 °C. Considerare l'intero sistema adiabatico e le capacità termiche e le densità indipendenti dalla temperatura.

	$C_p / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$V^\circ / \text{m}^3\text{mol}^{-1}$
Cu	24.435	7.09×10^{-6}
C(grafite)	8.527	5.30×10^{-6}

Determinare, inoltre, la variazione di entropia.

[Risultato: $T = 542$ K; $\Delta S = 127.6$ J/K]

30

La camera di combustione del motore a reazione di un jet lavora alla temperatura T_j . Esprimere il rendimento termodinamico in funzione della quota di volo, h , sapendo che la temperatura, T_a , dell'atmosfera dal livello del mare fino a 10000 m varia approssimativamente con la legge lineare $T_a = A - Bh$. Calcolare, poi, il valore del rendimento al livello del mare ed a 8000 m sapendo che $A=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $B = 6.25 \times 10^{-3}\text{ }^\circ\text{C m}^{-1}$ e $T_j = 800\text{ }^\circ\text{C}$.

[Risultato: $\eta(\text{livello del mare}) = 0.727$, $\eta(h=8000) = 0.774$]

31

Calcolare ΔG , ΔG° , ΔH e ΔS per la trasformazione reversibile ed isoterma a $-73\text{ }^\circ\text{C}$ di 1 mole di H_2 , considerato gas ideale, che viene portata da 2 a 20 bar. La trasformazione è spontanea?

[Risultato: $\Delta G^\circ=0$ (spiegare perchè); $\Delta H=0$ (spiegare perchè) $\Delta S=-19.14\text{ J/K}$; $\Delta G=3820\text{ J}$]

32

Il $\Delta_f H_{298}^\circ$ di NOCl (g) è 52.6 kJ mol^{-1} . Considerando tutti i gas coinvolti nella reazione come gas ideali, calcolare $\Delta_f U_{298}^\circ$. Quale è il segno prevedibile di $\Delta_f S_{298}^\circ$?

[Risultato: $\Delta_f U_{298}^0 = 53.84\text{ kJ/mol}$; $\Delta_f S_{298}^0 < 0$ (spiegare perchè)]

33

Calcolare la variazione di entropia per la solidificazione di 1 mole di H_2O liquida sottoraffreddata a 263.15 K e 1 bar. Siano $c_p(l) = 75.3\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $c_p(s) = 37.6\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_m H_{273.15}^\circ = 6200\text{ Jmol}^{-1}$.

[Risultato: $\Delta S=-21.3\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

34

Il $\Delta_f H_{298}^\circ$ e $\Delta_f G_{298}^\circ$ della reazione di sintesi $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ sono rispettivamente -184.4 e -62.0 kJmol^{-1} . Supponendo il ΔH di reazione indipendente da T , calcolare $\Delta_f G_T^\circ$ a:

- $T = 500\text{ K}$;
- $T = 100\text{ K}$.

[Risultato: $\Delta_f G_{500}^0 = 20.97\text{ kJ/mol}$; $\Delta_f G_{100}^0 = -143.3\text{ kJ/mol}$]

35

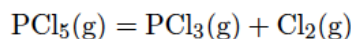
Per Ar considerato gas ideale, $C_p=20.79\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

- Una mole di Ar viene fatta espandere a 273.15 K isotermicamente e reversibilmente da 22.4 l a 50.0 l . Determinare q , w , ΔU , ΔH .
- Determinare q , w , ΔU e ΔT per un'espansione adiabatica reversibile tra gli stessi volumi partendo da $T=273.15\text{ K}$.

[Risultato: a) $\Delta U=\Delta H=0$ (spiegare perché); $q=-w= 1.82\text{ kJ/mol}$; b) $q=0$; $\Delta U=w= -1412\text{ J/mol}$]

36

Si consideri la miscela gassosa costituita da 5 moli di $\text{PCl}_5(\text{g})$, 3 moli di $\text{PCl}_3(\text{g})$ e 2 moli di $\text{Cl}_2(\text{g})$.
Per quali valori della pressione la reazione

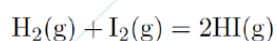


è all'equilibrio a 25°C , date le energie libere standard di formazione (alla stessa temperatura) di -305.0 kJ/mole per $\text{PCl}_5(\text{g})$ e di -272.3 kJ/mole per $\text{PCl}_3(\text{g})$?

[Risultato: $p=1.5 \times 10^{-5}$ bar]

37

La costante di equilibrio della reazione

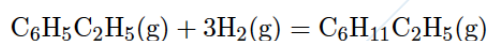


assume il valore 50 a 693 K. Calcolare l'energia libera di reazione, $\Delta_r G$, per una miscela con concentrazioni 2, 5, 10 moli/litro rispettivamente di H_2 , I_2 e HI . In quale direzione procede la reazione?

[Risultato: $\Delta_r G = -9.2$ kJ, quindi la reazione procede spontaneamente verso il prodotto HI]

38

L'energia libera standard per la reazione di idrogenazione dell'etilbenzene a etilcicloesano



dipende dalla temperatura T secondo la relazione

$$\Delta_r G^\ominus(T) = -a + bT$$

con $a = 184$ kJ/mole e $b = 0.345$ kJ/mole K. In quale campo di temperatura si ha formazione di etilcicloesano a partire da una miscela alla pressione di 1 bar avente la seguente composizione (in moli): 10 % di etilbenzene, 50 % di idrogeno, 40 % di etilcicloesano?

[Risultato: $T < 492$ K, a $T = 492$ K la reazione è all'equilibrio]

39

Calcolare l'energia libera di Gibbs, l'entropia e l'entalpia di mescolamento quando si mescolano 100 g di n-esano (PM=86.06 gr/mole), 100 g di n-eptano (PM=100.07 g /mole) e 100 g di n-ottano (PM=114.08 g /mole) alla temperatura di 273 K (assumere comportamento ideale della miscela).

[Risultato: $\Delta G_{\text{mix}} = -7.54$ kJ, $\Delta S_{\text{mix}} = 27.6$ kJ/K, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$]

40

Il benzene (peso molecolare 78.06 g /mole, densità 0.884 g / cm^3) ed il toluene (peso molecolare 93.07 g /mole, densità 0.867 g / cm^3) formano una soluzione che soddisfa la legge di Raoult a tutte le composizioni. Calcolate l'entalpia, l'energia libera di mescolamento ed il volume totale di una soluzione ottenuta mescolando 1 litro di benzene con 0.5 litri di toluene a 300 K.

[Risultato: $\Delta G_{\text{mix}} = -24$ kJ, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, $V_{\text{tot}} = 1.5$ L]

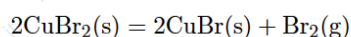
41

In un recipiente vuoto, termostato alla temperatura di 400 K, viene introdotto del n-pentano gassoso che si trasforma parzialmente sia nell'isomero isopentano che nell'isomero neopentano, entrambi gassosi. Sapendo che l'energia libera standard di formazione di n-pentano, isopentano e neopentano alla temperatura di 400 K vale, nell'ordine, 40.2, 34.4 e 37.6 kJ/mole, determinare la composizione del sistema in condizioni di equilibrio supponendo che le deviazioni dal comportamento ideale delle tre specie gassose siano simili.

[Risultato: all'equilibrio, le frazioni molari di n-pentano, isopentano e neopentano sono 0.113, 0.642 e 0.245, rispettivamente]

42

Bromo molecolare si sviluppa da bromuro rameico secondo la reazione



Per temperature nel campo 50 °C - 110 °C, la pressione del bromo gassoso all'equilibrio è descritta dalla relazione

$$\ln(p/p^\ominus) = 21.03 - 11642/T$$

Estrapolare la costante di equilibrio, $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ e $\Delta_r H^\ominus$ per la reazione a 25 °C.

[Risultato: $\Delta_r G^\ominus(298) = 44.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\ominus(298) = 175 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\Delta_r H^\ominus(298) = 96.8 \text{ kJ mol}^{-1}$]

43. Fornendo 229 J di energia sotto forma di calore a 3 moli di Ar gassoso a pressione costante, la temperatura del campione aumenta di 2.55 K. Si calcolino c_p e c_v molari del gas.

Si dimostri la relazione utilizzata tra le capacità termiche a volume e pressione costante nel caso del gas ideale.

44. La compressibilità isoterma del rame a 293 K è $b_T = 7.35 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$. Si calcoli la pressione da applicare per aumentare la densità dello 0.08%.

45. Valutare le variazioni ΔU e ΔH di una mole di acqua quando la sua temperatura viene innalzata da 25 a 35 °C a pressione atmosferica. Si utilizzino i seguenti dati: $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18.07 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Nota agli esercizi 44 e 45: $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ è il coefficiente di espansione isobara dell'acqua.

46. Calcolare il lavoro minimo necessario per congelare 250 grammi di acqua liquida già a 0 °C in una stanza alla temperatura di 20 °C. Quale sarebbe il minimo tempo richiesto se il refrigeratore operasse con una potenza di 100 W? [$\Delta H_{fUS} = 336 \text{ kJ kg}^{-1}$]

per la trasformazione di ghiaccio in acqua liquida].

- Cosa cambierebbe nell'impostazione del problema se, invece di partire da acqua già a 0 °C, si partisse da acqua a 10 °C?

47. Calcolare la variazione di U, H, A e G durante l'evaporazione di 20 g di etanolo (PM = 46.07) al suo punto di ebollizione alla pressione di 1 bar ($T_{eb} = 351.4$ K) noto il calore latente di evaporazione di 837.4 kJ per chilogrammo di sostanza.

Suggerimenti: la variazione di volume conseguente all'evaporazione di Δn moli di etanolo, è approssimabile al volume di vapore prodotto. Si assuma che l'etanolo in fase vapore abbia comportamento ideale.

48. Calcolare il lavoro di tipo PV e il calore assorbito da 5 moli di acqua per passare in fase vapore durante l'ebollizione alla pressione di 1 bar, nota la corrispondente variazione di entropia molare $\Delta S_{eb} = 109.0$ J K⁻¹ mol⁻¹.

49. Un campione di 10 kg di acqua a 20 °C è convertito in ghiaccio a -10°C ponendolo a contatto con un termostato a -10°C. Calcolare la variazione di entropia per il sistema costituito dal termostato e dal campione. Il calore di fusione del ghiaccio è di 334 kJ/kg, mentre i calori specifici dell'acqua e del ghiaccio sono rispettivamente 4.18 kJ kg⁻¹ K⁻¹ e 2.09 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Risultati: $\Delta S_{H_2O} = -15.94$ kJ K⁻¹, $\Delta S_{Term.} = +16.67$ kJ K⁻¹, $\Delta S_{tot} = +700$ JK⁻¹

50. Mediante misure di densità sono stati ottenuti, alla temperatura di 298 K, i valori del volume di una soluzione di etanolo in acqua, come riportato in tabella.

m (etanolo) (mol/kg)	V (mL)
0.0000	1003.0
2.0000	1130.0
4.0000	1190.0
6.0000	1330.0
8.0000	1380.0
10.0000	1600.0
12.0000	1680.0
14.0000	1710.0
16.0000	1900.2
18.0000	2120.0

20.000	2210.0
--------	--------

Determinare la curva di *fitting* dell'andamento del volume della soluzione in funzione della molalità di etanolo e il volume parziale molare dell'etanolo.

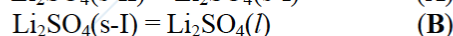
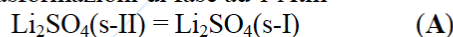
51

Stabilire:

1. Il segno di ΔH e ΔS della reazione $A_k(g) \rightarrow kA(g)$. Questo tipo di reazione non è in genere favorito a 298 K ma lo diventa ad alte temperature. Perché?
2. Se in base ai segni delle grandezze termodinamiche riportate qui di seguito per una generica reazione questa è termodinamicamente favorita:

- a. $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$
- b. $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$
- c. $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$

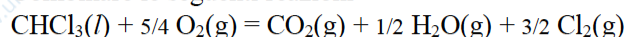
52

Calcolare q , w e ΔU per le trasformazioni di fase ad 1 Atmfacendo uso dei dati riportati in tabella e sapendo che il peso molecolare di Li_2SO_4 è $109.88 \text{ g mol}^{-1}$

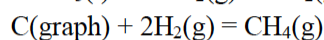
	$T_{\text{trasf}} / \text{K}$	$\Delta H_{\text{trasf}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$d / \text{kg m}^{-3}$
A	859	27.2	
B	1132	7.5	
Li₂SO₄(s-II)			2.221×10^3
Li₂SO₄(s-I)			2.07×10^3
Li₂SO₄(l)			2.004×10^3

53

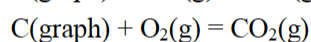
Combinare le seguenti reazioni



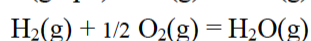
$$\Delta_r H_{298}^\circ = -89.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$



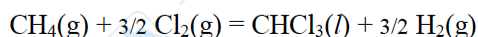
$$\Delta_f H_{298}^\circ = -17.88 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = -94.051 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = -68.315 \text{ kcal mol}^{-1}$$

per determinare il $\Delta_r H_{298}^\circ$ della reazione

54

Un campione di 5 g di CO_2 solida occupa interamente il volume del contenitore che è di 100 cm^3 ed evapora a temperatura ambiente. Calcolare il lavoro fatto quando il sistema, considerato come gas ideale, si espande alla pressione di 1 bar:

- (a) isotermicamente contro la pressione di 1 bar;
- (b) isotermicamente e reversibilmente

55

La capacità termica dell'aria a temperatura ambiente ed alla pressione di 1 bar è approssimativamente $21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Quanto calore è richiesto per riscaldare di 10 K una stanza vuota che si trova alla temperatura ambiente se le dimensioni sono 5.0 m x 5.0 m x 3.0 m. Trascurando qualsiasi tipo di perdita, calcolare il tempo necessario utilizzando un riscaldatore di 1.0 kW. (Peso molecolare medio aria e densità, rispettivamente, 29 g mol^{-1} e 1.22 kg m^{-3}).

56

Calcolare le variazioni di entropia del sistema, dell'ambiente e dell'universo quando 14 g di N_2 (considerato ideale) a 298 K ed 1 bar raddoppiano di volume contro $p_{\text{ex}} = 0$:

- in un'espansione isoterma reversibile;
- in un'espansione isoterma irreversibile;
- in un'espansione adiabatica reversibile.

57

La dipendenza dalla temperatura di $\Delta_f G_T^\ominus$ della transizione $\text{FeCl}_2(\text{l}) = \text{FeCl}_2(\text{v})$ è espressa dall'equazione $\Delta_f G_T^\ominus (\text{Jmol}^{-1}) = 126539 - 97.33T$. Determinare la temperatura standard di ebollizione ed i rispettivi valori di $\Delta_f H^\ominus$ e $\Delta_f S^\ominus$.

58

Una corrente elettrica di 5 A fluisce in un resistore di 30 Ohm mantenuto alla temperatura di 300 K da acqua corrente a 18 °C. Determinare il ΔS del resistore e dell'acqua dopo 30 minuti.

Esercizi di cinetica

1

La concentrazione di atomi di trizio (isotopo radioattivo dell'idrogeno) nell'aria è circa di 5×10^{-15} moli/litro. Il suo tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ è circa 12 anni. Quanto tempo è richiesto affinché si abbia una riduzione del 90% della concentrazione di trizio in assenza di processi di formazione dello stesso? [Nota: il decadimento radioattivo segue una cinetica del primo ordine]

[Risultato: $t=39.8$ anni]

2

Il potassio in natura contiene 0.0118 % dell'isotopo radioattivo ^{40}K che ha un tempo di dimezzamento di 1.27×10^9 anni. Quante disintegrazioni radioattive avvengono mediamente in un secondo in un grammo di KCl? (I pesi atomici di K e Cl sono rispettivamente 39.10 e 35.45, mentre il numero di Avogadro è 6.022×10^{23}).

[Risultato: in 1 g, ci sono circa 16 disintegrazioni per secondo. Il decadimento radioattivo segue una cinetica del primo ordine. In questo caso, però, poiché il tempo di dimezzamento è dell'ordine di 1 miliardo di anni, la velocità di decadimento si può considerare costante].

3

La costante di velocità per la decomposizione di $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ è di $6.09 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ a 552.3 K. Calcolare la costante di velocità a 600 K noto che l'energia di attivazione per il processo è di 210 kJ/mole.

[Risultato: $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$]

4

Dai dati del problema precedente, si deduca l'ordine di reazione della decomposizione di SO_2Cl_2 .

5

Il tempo di dimezzamento di una data sostanza, a causa di una reazione di dissociazione del primo ordine, è di 100 minuti a 323.2 K e 15 minuti a 353.2 K. Calcolare l'energia di attivazione della reazione di dissociazione.

[Risultato: 60 kJ mol^{-1}]

6

L'equilibrio di interconversione in fase gassosa



è caratterizzato da una entalpia standard di reazione di $\Delta_r H^\ominus = -12.0 \text{ kJ/mol}$ a 25°C , e la sua cinetica segue un meccanismo del primo ordine in ambedue le direzioni

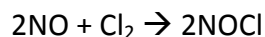


Alla stessa temperatura viene misurata una energia di attivazione $E_a = 20 \text{ kJ/mole}$ per la costante cinetica k . Quant'è l'energia di attivazione per k' ?

[Risultato: 32 kJ mol^{-1}]

7

La reazione

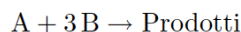


dove tutte le specie sono gassose, è del secondo ordine rispetto ad NO e del primo rispetto a Cl₂. 5 moli di NO e 2 moli di Cl₂ sono poste in un recipiente termostato di volume pari a 2 L e si misura una velocità di reazione di $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcolare la velocità di reazione quando metà del cloro avrà reagito. Calcolare, inoltre, l'ordine globale della reazione. Dire se è superfluo specificare che la cinetica è del secondo ordine rispetto ad NO e del primo rispetto a Cl₂.

[Risultato: $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

8

Per la reazione

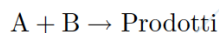


a partire dalle concentrazioni $[\text{A}]_0 = 1.5 \text{ mol/litro}$ e $[\text{B}]_0 = 1.0 \text{ mol/litro}$ si misura una velocità di reazione iniziale $v_0 = 0.03 \text{ mol/litro s}$, che incrementa di un fattore 2 se la concentrazione iniziale di A è raddoppiata, e di un fattore 4 se invece la concentrazione iniziale di B è raddoppiata. Determinare l'ordine di reazione e calcolare la costante cinetica corrispondente.

[Risultato: l'ordine di reazione totale è 3; $k=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \text{ s}^{-1}$]

9

La reazione

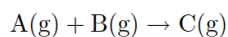


ha una cinetica del secondo ordine (primo ordine rispetto ad A e rispetto a B). Con i reagenti alla stessa concentrazione iniziale pari a 0.1 mol/litro, essa impiega 40 minuti per completarsi al 20%. Quale valore deve avere la costante cinetica k ?

[Risultato: $k=1.04 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

10

La cinetica irreversibile del secondo ordine in fase gassosa

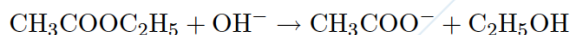


(primo ordine rispetto ad A e rispetto a B) viene condotta isotermicamente ed a volume costante a partire da una miscela equimolare dei due reagenti. Descrivere l'evoluzione temporale della pressione p del sistema di reazione, in termini della costante cinetica k e della pressione p_0 e temperatura T_0 iniziali.

[Risultato: $p_A(0) = \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{kt p_A(0)}{RT}} \right]$]

11

La reazione di idrolisi basica dell'acetato di etile in soluzione acquosa,

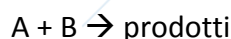


avviene con cinetica del secondo ordine (primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti). Con costante cinetica pari a 5.4 litri/ mol min, calcolare il tempo richiesto per l'idrolisi del 90% di estere in presenza di una soluzione tampone a pH=12.

[Risultato: 43 minuti]

12

La reazione

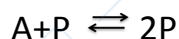


è di ordine 1/2 rispetto ad A e del primo ordine rispetto a B. Determinare la dipendenza temporale delle concentrazioni quando il loro valore iniziale è identico.

[Risultato: $c_A(t) = c_B(t) = \left[\frac{kt}{2} + \frac{1}{c_{A(0)}^{1/2}} \right]^{-2}$]

13

La conversione del reagente A nel prodotto P è catalizzata dal prodotto stesso secondo la reazione

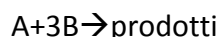


La reazione segue una cinetica del primo ordine sia rispetto ad A, sia rispetto a P. Calcolare dopo quanto tempo si dimezza la concentrazione di A, sapendo che la costante cinetica è $10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e le concentrazioni iniziali di A e P sono uguali e pari a $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

[Risultato: 5493 s]

14

La reazione



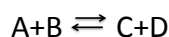
segue una cinetica del primo ordine rispetto ad A e B ed ha una costante cinetica pari a $2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Determinare il tempo di dimezzamento di A se le concentrazioni iniziali di A e B sono $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, rispettivamente.

Calcolare il tempo di dimezzamento se, a parità di concentrazione di A, la concentrazione di B è $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

[Risultato: 1.67 minuti, nel caso di rapporto stechiometrico fra A e B, 1.11 minuti nel secondo caso]

15

La reazione in fase omogenea



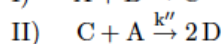
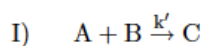
è descritta da un meccanismo bimolecolare in ambedue le direzioni con la medesima costante cinetica ($k_1=k_{-1}$). Derivare la dipendenza temporale delle concentrazioni nell'ipotesi che inizialmente siano presenti solo le specie A e B alla stessa concentrazione.

[Risultato: $C_A(t) = C_B(t) = \frac{C_A(0)}{2} [1 + \exp(-2kC_A(0)t)]$];

$$C_C(t) = C_D(t) = \frac{C_A(0)}{2} [1 - \exp(-2kC_A(0)t)]$$

16

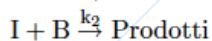
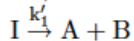
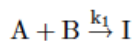
La reazione $2A + B \xrightarrow{k} 2D$ procede secondo il seguente meccanismo



Applicando l'ipotesi dello stato stazionario all'intermedio labile C, determinare l'ordine di reazione e la costante di velocità k.

17

La reazione $A + 2B \rightarrow \text{Prodotti}$ è descritta dal seguente meccanismo cinetico



dove I è un intermedio estremamente labile. Sotto quale condizione la cinetica della reazione è globalmente del secondo ordine?

18

A 600 K è stata seguita la variazione nel tempo della pressione parziale dell'azometano ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \text{N}_2$) ottenendo i dati riportati in tabella:

t (s)	p (Pa)
0	10.9
1000	7.50
2000	5.70
3000	3.40
4000	2.65

Confermare che la reazione segue una cinetica del primo ordine, determinare il valore della costante cinetica e del tempo di dimezzamento a T=600 K.

19

In un esperimento si è trovato che la concentrazione di N_2O_5 in bromo liquido variava con il tempo secondo i dati riportati in tabella:

t (s)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol L^{-1})
0	0.11
200	0.06
400	0.053
600	0.022
1000	0.015

Confermare che la reazione è del primo ordine rispetto a N_2O_5 e determinare la costante cinetica ed il tempo di dimezzamento.

20

Nell'intervallo di temperatura 700-1000 K sono state misurate le velocità di decomposizione dell'acetaldeide che segue una cinetica del secondo ordine. Le temperature e le relative costanti cinetiche sono riportate in tabella:

T (K)	k ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
700	0.0200
730	0.0300
760	0.150
790	0.540
810	0.980
840	1.80
910	25.0
1000	136

Determinare l'energia di attivazione ed il fattore preesponenziale per questa reazione.