

1) Porre in ordine di entropia molare standard  $S^\circ$  crescente le seguenti sostanze: Hg(l), Ne (g); CO<sub>2</sub>(g), Zn(s). Motivate l'ordine. Per ciascuna di esse indicare se il  $\Delta_f H^\circ$  è nullo, maggiore o minore di zero alla temperatura di 20°C e alla pressione di 1,0 atm.

*$S^\circ$  crescente: Zn(s) < Hg(l) < Ne (g) gas monoatomico < CO<sub>2</sub>(g) gas triatomico  
L'entalpia di formazione è nulla per Hg(l), Ne (g), Zn(s).  
Per la CO<sub>2</sub> è negativa: il  $\Delta_f H^\circ$  coincide praticamente con il  $\Delta H^\circ$  comb di C(grafite).*

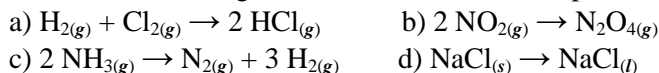
2) Il carbonio brucia all'aria formando CO e CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura. Disegnare il grafico quantitativo e dimensionato,  $\Delta G^\circ$  in funzione di T per CO e CO<sub>2</sub> e prevedere quale composto si forma prevalentemente a basse o ad alte temperature e la temperatura T<sub>1</sub> alla quale  $\Delta G^\circ$  di formazione di CO e di CO<sub>2</sub> risultano eguali.

*(a  $T < T_1$  CO<sub>2</sub> ; a  $T > T_1$  CO.  $T_1 = 3260$  K)*

3) L'urea CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> è un importante prodotto commerciale (concimi, prodotto di partenza per polimeri ed altro) che si prepara dalla reazione: CO<sub>2</sub> (g) + 2 NH<sub>3</sub> (g) → CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (s) + H<sub>2</sub>O (l). Determinare il  $\Delta G^\circ$  della reazione a 80 °C e a 1,0 atm. (Per l'urea, a T = 25 °C:  $\Delta H^\circ_{form.} = -333,5$  kJ/mol;  $\Delta G^\circ_{form.} = -197,3$  kJ/mol)

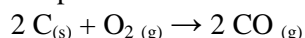
*( $\Delta G^\circ_{353 K} = \Delta H^\circ_{reaz.} - T\Delta S^\circ_{reaz.} = -133,7 \text{ kJ} - 353 \text{ K} \cdot (-0,4244 \text{ J/K}) = 16,1 \text{ kJ}$ )*

4) Determinare il segno della variazione di entropia associata a ciascuno dei seguenti processi:



*a)  $\Delta S = 0$  b)  $\Delta S < 0$  c) e d)  $\Delta S > 0$*

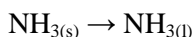
5) Calcolare la variazione di entropia standard per la reazione



servendosi dei valori di S riportati nelle tabelle.

*$\Delta_r S = 179,4 \text{ J/K mol}$*

6) L'entalpia molare di fusione dell'ammoniaca solida è 5.65 kJ/mol e la sua entropia molare di fusione è 28.9 J/K mol.



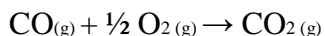
- a) Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per la fusione di 1.00 mole di NH<sub>3</sub> a 170 K.  
b) Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per la conversione di 3.60 moli di ammoniaca solida ad ammoniaca liquida a 170 K.  
c) L'ammoniaca fonde spontaneamente a 170 K?

*a) 737 J*

*b) 2.65 kJ*

*c)  $\Delta G > 0$  ; processo non spontaneo*

7) Calcolare  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  della reazione:



a T = 25°C e T = 50°C sapendo che:

$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) = -110.5 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = 213.6 \text{ J/mol K}$ ;  
 $S^\circ(\text{CO}_{(g)}) = 197.90 \text{ J/mol K}$ ;  $S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205.02 \text{ J/mol K}$ .

*$\Delta H^\circ_{reaz.}(298 \text{ K}) = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) = -283 \text{ kJ}$ .*

*$\Delta S^\circ_{reaz.}(298 \text{ K}) = S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - 1/2 S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = -86.9 \text{ J/K}$ .*

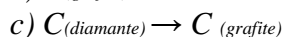
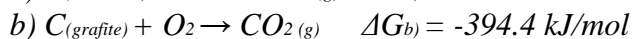
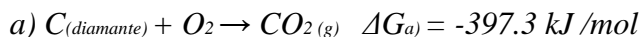
*$\Delta G^\circ_{reaz.}(298 \text{ K}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -257.1 \text{ kJ}$*

*$\Delta H^\circ_{reaz.}(323 \text{ K}) = \Delta H^\circ_{reaz.}(298 \text{ K})$*

*$\Delta S^\circ_{reaz.}(323 \text{ K}) = \Delta S^\circ_{reaz.}(298 \text{ K})$*

*$\Delta G^\circ_{reaz.}(323 \text{ K}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -254.9 \text{ kJ}$ .*

8) L'energia libera standard di combustione del diamante è  $-397.3 \text{ kJ/mol}$  e della grafite è  $-394.4 \text{ Kcal/mol}$ . Scrivere le relative reazioni di combustione e calcolare la variazione di energia libera standard per la reazione  $\text{C}(\text{diamante}) \rightarrow \text{C}(\text{grafite})$ . Quale delle due forme del carbonio è termodinamicamente più stabile in condizioni standard?

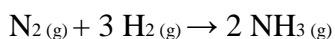


Per trovare il  $\Delta G_c$  devo ricavarlo dai  $\Delta G$  delle due reazioni di combustione a) e b). Per farlo devo girare la reazione b) perché il  $\text{C}(\text{grafite})$  deve stare dalla parte dei prodotti ( $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}(\text{grafite})$ ) e di conseguenza  $\Delta G_b$  diventa  $+94.3 \text{ Kcal/mol}$ .

Quindi:  $c) = a) - b) \quad \Delta G_c = \Delta G_a - \Delta G_b = -2.9 \text{ kJ/mol}$

La forma termodinamicamente stabile del carbonio in condizioni standard è la grafite.

9) Prevedere qualitativamente l'andamento del  $\Delta G^\circ$  in funzione della temperatura per la seguente reazione:

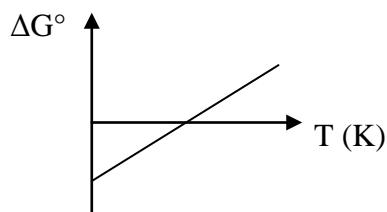


$\Delta H^\circ < 0$  perché vengono rotti 4 legami  $\sigma$  e due legami  $\pi$  e vengono formati 6 legami  $\sigma$ .

$\Delta S^\circ < 0$  perché il numero di moli gassose diminuisce.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

L'energia libera aumenta (diviene sempre più positiva) con la temperatura.



10) Come si presenta l'andamento del  $\Delta G^\circ$  di una reazione per cui a)  $\Delta H^\circ < 0$  e  $\Delta S^\circ = 0$  e b)  $\Delta H^\circ < 0$  e  $\Delta S^\circ > 0$

