

18. Un campione di naftalene solido, $C_{10}H_8$, del peso di 0.600 g viene bruciato a $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ in un calorimetro a volume costante a $T = 298\text{ K}$. In questo esperimento, l'aumento osservato di temperatura del calorimetro e del suo contenuto è di $2.255^\circ C$. In un altro esperimento, è stato trovato che la capacità termica del calorimetro era 2556 cal/grado . Qual è il ΔE per la combustione di una mole di naftalene? Qual è il ΔH di questa reazione? Usando i valori in tabella di $\Delta H^\circ_f(CO_2)$ e $\Delta H^\circ_f(H_2O, l)$, calcolare l'entalpia di formazione del naftalene.

$$V = \text{cte}$$

$$W = 0$$

$$T = 298\text{ K}$$

$$\Delta T = 2,255\text{ }^\circ C$$

$$C_T = 2556\text{ cal/grado}$$

$$R = 0.082058\text{ lt atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$= 1,9872\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$= 8,3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$\text{moli} = 0,6/128 = 4,68 \cdot 10^{-3}$$

$$q = C_T \Delta T = 2556 \cdot 2,255 = 5763,78\text{ cal}$$

Riferito a una mole :

$$q = \frac{5763,78}{4,6 \cdot 10^{-3}} = -1231,0\text{ Kcal}$$



$$\Delta E = q = -1231,0 \text{ Kcal}$$

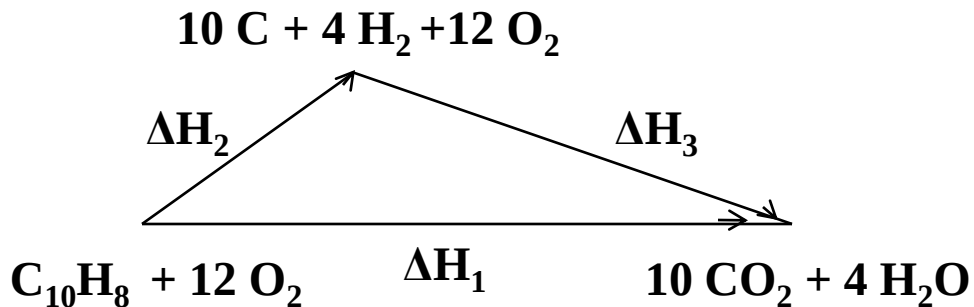
$$PV = nRT ; \Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta nRT$$

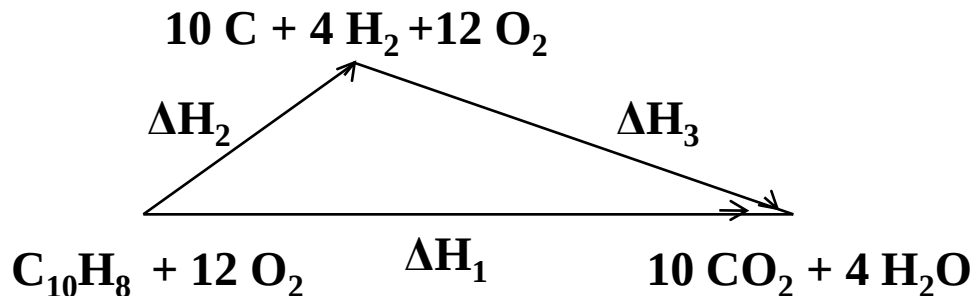
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT = \Delta E + (-2 RT) = -1231,0 - 1,19 = -1232,19$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -94,05 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,32 \text{ Kcal/mol}$$





$$\Delta \text{H}_3 = 10 \Delta \text{H}^\circ_{\text{f}} (\text{CO}_2) + 4 \Delta \text{H}^\circ_{\text{f}} (\text{H}_2\text{O})$$

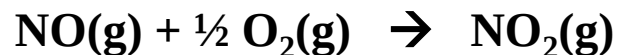
$$\Delta \text{H}_3 = 10 (-94,05) + 4 (-68,32) = -1213,78$$

$$\Delta \text{H}_2 = -\Delta \text{H}^\circ_{\text{f}} (\text{C}_{10} \text{ H}_8)$$

$$\Delta \text{H}_1 = \Delta \text{H}_2 + \Delta \text{H}_3$$

$$-\Delta \text{H}_2 = \Delta \text{H}_3 - \Delta \text{H}_1 = -1213,78 + 1232,19 = 18,41 \text{ Kcal/mol}$$

19. Dai dati riportati in tabella, calcolare ΔG° e K a 25°C per la reazione



Quale fattore, l'entalpia o l'entropia, rende K maggiore dell'unità e quindi costituisce la principale forza propulsiva della reazione?

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f (\text{prodotti}) - \Delta G^\circ_f (\text{reagenti})$$

$$\Delta G^\circ_f (\text{NO}_2) = 12,39 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta G^\circ_f (\text{NO}) = 20,72 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta G^\circ = 12,39 - 20,72 = -8,33 \text{ Kcal/mole}$$

$$K = 10^{\frac{-\Delta G^\circ}{2,3RT}} = 10^{\frac{-8,33}{2,3 \cdot 2 \cdot 298}} = 1,19 \cdot 10^6$$

Vediamo in forma separata

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

$$K = 10^{\frac{\Delta S^\circ}{2,3R}} \cdot 10^{-\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT}}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{NO}_2) - \Delta H^\circ_f (\text{NO})$$

$$\Delta H^\circ = 8,09 - 21,60 = -13,51 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{NO}_2) - S^\circ(\text{NO}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2)$$

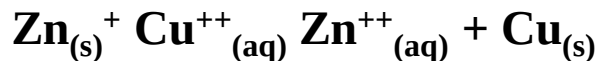
$$\Delta S^\circ = 57,5 - 50,3 - \frac{1}{2} 49 = -17,3 \text{ cal mol/}^\circ\text{C}$$

$$K = 10^{\frac{-17,3}{2,32}} \cdot 10^{-\frac{-13510}{2,32 \cdot 298}} = 10^{-3,76} \cdot 10^{9,85} = 1,23 \cdot 10^6$$

Entropia

Entalpia

20. Nella pila Daniell, la reazione



avviene spontaneamente, e la pila fornisce 1.10 volts quando tutte le sostanze hanno una concentrazione 1-M. Qual è il ΔG° di questa reazione, espresso in unità (i) joule e (ii) calorie? Calcolare la costante di equilibrio della reazione dal valore (a) di $\Delta \varepsilon^\circ$ (b) di ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta \varepsilon^\circ = -2 \cdot 9648 \cdot 1,1 = -2,12 \cdot 10^5 \text{ joules}$$

$$\frac{-2,12 \cdot 10^5}{4,18} = -50780 \text{ cal} = 50,78 \text{ Kcal}$$

$$K = 10^{\frac{-2\Delta \varepsilon^\circ}{0,059}} = 10^{\frac{2,1,1}{0,059}} = 1,94 \cdot 10^{37}$$

$$K = 10^{\frac{\Delta G^\circ}{2,3RT}} = 10^{\frac{-50780}{2,3 \cdot 1,987 \cdot 298}} = 1,92 \cdot 10^{37}$$