

Concetta Pacifico • Nicola Margiotta

Esercizi risolti (e non) di Stechiometria



Esercizi risolti (e non) di **Stechiometria**

Concetta **Pacifico** · Nicola **Margiotta**

Università degli Studi di Bari “Aldo Moro”



Concetta Pacifico e Nicola Margiotta
ESERCIZI RISOLTI (E NON) DI STECHIOMETRIA
Copyright © 2024, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2028 2027 2026 2025 2024

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Stampato presso
Vulcanica S.r.l. – Nola (NA)

Per conto della
EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante Alighieri, 89 – Napoli

www.edises.it
assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 181 2

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma assistenza.edises.it

PREFAZIONE

L'idea di scrivere un testo di stechiometria nasce dall'esperienza, ormai decennale, accumulata nell'insegnamento di questa materia alle matricole di vari corsi di studio universitari, che ci ha invogliati a fornire uno strumento per guidare tutti gli studenti nella risoluzione dei problemi di Chimica Generale ma, soprattutto, quelli che hanno difficoltà ad applicare nei problemi e negli esercizi di questa materia i concetti, le definizioni e le leggi apprese durante le lezioni teoriche.

Il nostro testo serve a supportare lo studente per questo aspetto perché, nella maggior parte dei casi, al docente è concesso relativamente poco tempo per risolvere passaggio per passaggio i vari problemi di stechiometria o di ampliare la risoluzione mediante esempi più vicini alla realtà quotidiana e "toccabili con mano" da parte degli studenti. I nostri "Esempi semplificativi" servono proprio a questo e sono collocati alla fine della maggior parte dei capitoli di questo testo.

Gli studenti che si confrontano con la stechiometria devono anche accettare il fatto che la risoluzione di un esercizio o di un problema di Chimica Generale non consiste nella mera restituzione di un valore numerico, ma è piuttosto un processo consequenziale che evidenzi la conoscenza da parte dello studente delle proprietà di un sistema chimico-fisico e la capacità di applicare semplici metodi di analisi, in genere affiancati da passaggi di calcolo numerico.

La nostra esperienza ci ha insegnato anche che molti studenti considerino un problema di Chimica Generale più difficile di un altro dello stesso argomento solo perché "diverso da quello precedente" e non perché in esso, magari, siano semplicemente coinvolte più variabili o ne siano incognite alcune piuttosto che altre. Per superare questa difficoltà, lo studente deve applicare le nozioni di base acquisite con lo studio della teoria, che sono utilizzabili in tutti i problemi riguardanti uno stesso argomento. Queste nozioni sono immutabili, essenziali ed irrinunciabili: lo studio della teoria deve sempre precedere la risoluzione dei problemi e degli esercizi di Chimica Generale. In questo testo, dopo un'introduzione generale sull'argomento di cui si affronteranno gli esercizi o i problemi applicativi, lo studente è accompagnato nella risoluzione di problemi a complessità crescente, affrontati ciascuno come se fosse indipendente, nel tentativo di ampliare quanto più possibile la casistica su tale argomento per consentire il riconoscimento di problemi che magari si mostrano sotto una "veste inconsueta" e che potrebbero apparentemente essere più complessi.

Poiché il nostro obiettivo è quello di abituare lo studente ad un approccio consequenziale e deduttivo nell'applicazione delle leggi e dei principi chimico-fisici di base per la risoluzione dei problemi, è chiaro che in questo eserciziario lo studente non troverà "formule magiche", fra le mille disponibili, che lo aiutino a risolvere il problema. Quest'ultimo approccio comporterebbe la rinuncia a qualsiasi interpretazione e/o previsione del comportamento del sistema chimico oggetto di studio oltre ad un enorme, quanto inutile, sforzo mnemonico per ricordare formule risolutive che si dimenticherebbero subito dopo il superamento dell'esame di Chimica Generale. In questo testo, invece, per enfatizzare il processo logico, nella maggior parte della risoluzione dei problemi si è (di proposito) "dimenticato" che l'ideale sarebbe ridurre tutti i passaggi numerici in un unico calcolo matematico per minimizzare l'errore dovuto alle approssimazioni.

L'approccio sequenziale e deduttivo da noi preferito consente anche di fornire allo studente una visione a tutto tondo degli argomenti della Chimica Generale, perché molte "definizioni" o "comportamenti chimici" sono di fatto generali e, in questo testo, si cerca di svincolare lo studente dal Capitolo, ovvero dall'argomento che si sta studiando: se un acido si dissocia o se esso reagisce con una base, questo avviene indipendentemente dal fatto che si stia risolvendo un problema del "capitolo relativo al pH", come ad esempio potrebbe avvenire in un problema relativo al "capitolo sulle pile" o in un esercizio del "capitolo delle proprietà colligative".

È importante ricordare agli studenti che nessun libro di testo può sostituire il docente. Ne consegue che è di fondamentale importanza una partecipazione attiva alle lezioni del corso, che consenta una progressiva familiarizzazione con i concetti fondamentali della chimica, supportata da dei buoni appunti presi durante le lezioni teoriche. Successivamente, gli appunti devono essere approfonditi ed espansi con lo studio dei testi, fra cui il presente, dove abbiamo cercato di facilitare il riconoscimento da parte dello studente della tipologia di problema da risolvere mediante l'introduzione, all'inizio di ogni capitolo, di "Mappe concettuali" che indicano direttamente quale problema risolto tratti quella tipologia.

Inoltre, nel testo non sono trattati argomenti e problemi complessi che trovano applicazione solo in corsi di studio a carattere specialistico.

Eventuali commenti, suggerimenti e segnalazioni di errori o refusi da parte di chiunque utilizzi il nostro testo saranno ben accetti e contribuiranno senza dubbio al suo miglioramento.

Concetta Pacifico, Nicola Margiotta

INDICE

CAPITOLO 1

Richiami di matematica necessari per la risoluzione degli esercizi di chimica	9
1.1 Introduzione	11
1.2 Notazione scientifica. Cifre significative. Cifre significative nei calcoli ed arrotondamento.....	13
1.3 Potenze, logaritmi ed uso della calcolatrice scientifica.....	15
1.4 Equazioni di I e II grado. Sistemi a due incognite	22

CAPITOLO 2

Atomi, elementi, molecole, composti, formule e moli	27
2.1 Introduzione	29
2.2 Numero atomico. Numero di massa. Nuclidi. Isotopi. Abbondanza isotopica. Calcolo della massa atomica relativa media. Massa molecolare e massa formula	30
2.3 Definizione di mole e calcolo delle moli e del numero di molecole	34
2.4 Composizione percentuale dei composti. Calcolo della formula minima e della formula molecolare	39
2.5 Problemi senza risoluzione.....	51
2.6 Esempi semplificati.....	52

CAPITOLO 3

Soluzioni e concentrazione	55
3.1 Introduzione	57
3.2 Misure di concentrazione che dipendono dalla temperatura: %(m/V), %(V/V), molarità e normalità.....	57
3.3 Misure di concentrazione che non dipendono dalla temperatura: %(m/m), frazione molare e molalità	63
3.4 Conversione tra unità di misura di concentrazione.....	69
3.5 Costanza delle moli e legge della diluizione.....	72
3.6 Problemi senza risoluzione.....	79

CAPITOLO 4

Metodi di bilanciamento delle equazioni chimiche	81
4.1 Introduzione	83
4.2 Numero di ossidazione. Calcolo dei numeri di ossidazione incogniti.....	84
4.3 Bilanciamento di reazioni non redox con bilanciamento per tentativi e metodo algebrico	95
4.4 Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione con metodo globale e metodo delle semireazioni	106
4.5 Bilanciamento delle reazioni di disproportione (o dismutazione)	128
4.6 Problemi senza risoluzione.....	134
4.7 Esempi semplificati.....	136

CAPITOLO 5

Relazioni ponderali fra reagenti e prodotti in una reazione irreversibile	137
5.1 Introduzione	139
5.2 Rapporti stechiometrici	139
5.3 Reagente limitante	146
5.4 Resa di una reazione (teorica, reale e percentuale).....	153
5.5 Problemi senza risoluzione.....	157
5.6 Esempi semplificati.....	159

CAPITOLO 6

Configurazione elettronica e legame chimico	161
6.1 Ordine di riempimento mediante il principio aufbau. Principio di esclusione di Pauli. Regola di Hund.....	163
6.2 Regole generali per ottenere le Strutture di Lewis. Eccezioni alla regola dell'ottetto. Teoria VSEPR per la determinazione della geometria. Numero sterico. Ibridazione dell'atomo centrale. Polarità delle molecole. Risonanza	168
6.3 Teoria LCAO. Diagrammi degli orbitali molecolari per molecole biatomiche. Riempimento orbitali σ e π . Ordine di legame. Paramagnetismo e diamagnetismo. Orbitali non leganti.....	183
6.4 Problemi senza risoluzione.....	190

CAPITOLO 7

I sistemi gassosi.....	191
7.1 Introduzione	193
7.2 Leggi dei gas	193
7.3 Massa molecolare e densità di un gas.....	198
7.4 Miscele gassose, legge di Dalton delle pressioni parziali e legge di Amagat dei volumi parziali. Composizione dell'aria.....	202
7.5 Massa molecolare media di una miscela gassosa	210
7.6 Problemi senza risoluzione.....	214

CAPITOLO 8

Proprietà colligative	217
8.1 Introduzione	219
8.2 Legge di Raoult ed abbassamento relativo della tensione di vapore	220
8.3 Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico	230
8.4 Pressione osmotica.....	240
8.5 Problemi senza risoluzione.....	246
8.6 Esempi semplificati.....	248

CAPITOLO 9

Equilibrio chimico.....	251
9.1 Introduzione	253
9.2 Equilibrio chimico in fase gassosa	258

9.3	Conversione fra costanti di equilibrio (K_p e K_c) ed operazioni con le costanti di equilibrio.....	262
9.4	Equilibri eterogenei	265
9.5	Spostamento degli equilibri in seguito a variazioni di concentrazione, pressione e temperatura (Principio di Le Chatelier).....	268
9.6	Problemi senza risoluzione.....	275
9.7	Esempi semplificati.....	277

CAPITOLO 10

	Equilibri in soluzione: equilibrio acido-base	279
10.1	Introduzione	281
10.2	Problemi su acidi e basi forti	282
10.3	Problemi su acidi e basi deboli.	288
10.4	Calcolo semplificato del pH di acidi poliprotici.....	299
10.5	Problemi senza risoluzione.....	306
10.6	Esempi semplificati.....	307

CAPITOLO 11

	Equilibri in soluzioni saline	311
11.1	Introduzione	313
11.2	Problemi su calcolo del pH di soluzioni saline	315
11.3	Problemi su calcolo del pH di soluzioni di sali derivanti da acidi e basi entrambi deboli e sostanze anfotere (anfoliti), mediante formule semplificate	338
11.4	Problemi su calcolo del pH di soluzioni di sali acidi.....	347
11.5	Problemi sul calcolo del pH di soluzioni tampone e soluzioni ottenute dal mescolamento di acidi e basi	352
11.6	Problemi su titolazioni acido-base	369
11.7	Problemi senza risoluzione.....	380
11.8	Esempi semplificati.....	382

CAPITOLO 12

	Equilibri di solubilità	385
12.1	Introduzione	387
12.2	Solubilità di sali poco solubili (prodotto di solubilità e K_{ps})	388
12.3	Effetto dello ione comune.....	393
12.4	Effetto del pH sulla solubilità e sulla precipitazione.....	401
12.5	Problemi senza risoluzione.....	406
12.6	Esempi semplificati.....	407

CAPITOLO 13

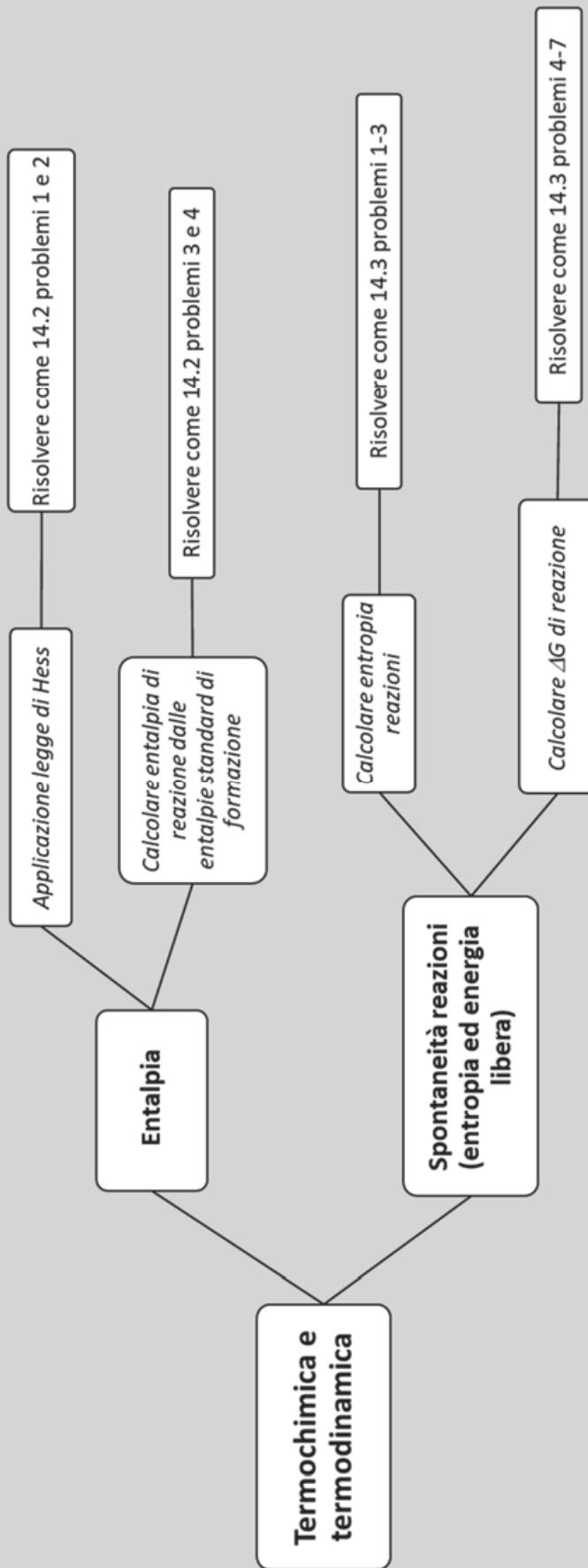
	Elettrochimica	409
13.1	Introduzione	411
13.2	Celle galvaniche (pile) e forza elettromotrice. Equazione di Nernst	411
13.3	Celle a concentrazione	427
13.4	Determinazione di K_{ps} e K_{eq} mediante celle galvaniche.....	432

13.5 Celle elettrolitiche e leggi di Faraday	437
13.6 Problemi senza risoluzione.....	447
CAPITOLO 14	
Elementi di termochimica e termodinamica	451
14.1 Introduzione	453
14.2 Entalpia. Equazioni termochimiche e legge di Hess	453
14.3 Spontaneità delle reazioni chimiche (entropia ed energia libera di Gibbs)	456
14.4 Problemi senza risoluzione.....	461
CAPITOLO 15	
Problemi riepilogativi.....	463
SOLUZIONI agli esercizi di fine capitolo.....	469
Appendici	489
A Unità di misura nel Sistema Internazionale.....	491
B Masse atomiche degli elementi	491

CAPITOLO 14

Elementi di termochimica e termodinamica

CAPITOLO 14



14.1 Introduzione

La termodinamica è quella branca della fisica e della chimica che considera trasformazioni e trasferimenti di energia sotto ogni forma. Il sistema termodinamico viene studiato dal punto di vista macroscopico, misurando delle grandezze fisiche che possono essere delle *funzioni di stato* (cioè che dipendono solo dallo stato iniziale e finale del sistema) oppure non sono funzioni di stato (cioè la loro variazione dipende dal cammino percorso e non solo dallo stato iniziale e finale). Per quanto riguarda le reazioni chimiche, in questo testo ci concentreremo sul calcolo di due grandezze (funzioni di stato) che ci permettono di prevedere se una reazione è esotermica o endotermica e se la reazione è spontanea o non spontanea oppure all'equilibrio. Queste funzioni di stato sono, rispettivamente, l'*entalpia* e l'*energia libera di Gibbs*.

14.2 Entalpia. Equazioni termochimiche e legge di Hess

L'*entalpia* è la quantità di calore scambiato dal sistema misurato a pressione costante:

$$\Delta H = q_p$$

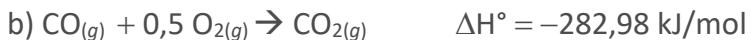
La quantità di calore scambiato in una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema. Il ΔH di una reazione è uguale all'entalpia totale dei prodotti meno l'entalpia dei reagenti. Nel caso di una reazione esotermica (che sviluppa calore) si ha $\Delta H < 0$, mentre nel caso di una reazione endotermica (che assorbe calore) si ha $\Delta H > 0$.

Per alcune reazioni, come ad esempio la formazione di un composto a partire dagli elementi che lo costituiscono nella loro forma più stabile oppure le reazioni di combustione, in letteratura sono riportati i ΔH° di reazione (dove il simbolo $^\circ$ indica lo stato standard che corrisponde, in termodinamica, a $t = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$ nella forma più stabile, per le reazioni di formazione) per formare una mole di prodotto oppure per bruciare una mole di prodotto etc. L'entalpia standard di formazione degli elementi è posta, per convenzione, pari a 0 kJ/mol. Altre regole che possono essere applicate sono le seguenti: i) il ΔH della reazione opposta al verso in cui è stata scritta ha lo stesso valore numerico ma segno opposto; ii) se si moltiplicano tutti i coefficienti stechiometrici di una reazione per un certo numero, anche il ΔH deve essere moltiplicato per lo stesso numero, etc.

Essendo la variazione di entalpia una funzione di stato possiamo applicare la legge di Hess, che recita: l'effetto termico che accompagna una trasformazione chimica o fisica in un sistema dipende solo dagli stati iniziali e finali del sistema, indipendentemente dagli stati intermedi attraverso cui il sistema può passare. Questo significa che, noti i ΔH di alcune reazioni, è possibile usarli per calcolare il ΔH di altre reazioni, di cui non sono noti i valori, opportunamente combinate.

Nota bene: Tutti i calcoli verranno effettuati utilizzando le condizioni standard.

1) Note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



determinare l'entalpia standard della reazione



È noto che la produzione di monossido di carbonio da una reazione di combustione avviene solo in condizioni sperimentali particolari (bassa concentrazione di ossigeno), comunque è possibile calcolare il ΔH di questa reazione sfruttando la legge di Hess, combinando, in maniera opportuna, le reazioni di cui è noto il ΔH .

In particolare, la reazione a) può essere utilizzata così come è, mentre la reazione b), in cui CO è un reagente, deve essere invertita per avere CO tra i prodotti (ogni volta che effettuiamo una operazione con una reazione la stessa operazione va fatta su ΔH , in questo caso va invertito il segno del ΔH). Se sommiamo le due reazioni riarrangiate abbiamo come risultato la reazione di cui vogliamo ricavare il ΔH° la somma dei valori dei ΔH ci darà il risultato richiesto.

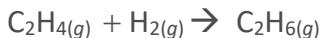


Semplificando i termini uguali otteniamo la reazione di combustione del monossido di carbonio; quindi, abbiamo anche ottenuto la variazione di entalpia corretta.

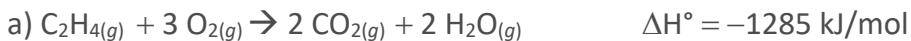


Nota bene: le reazioni sono bilanciate con coefficienti stechiometrici decimali poiché il ΔH° si riferisce alla formazione di una mole di prodotto o alla combustione di una mole di sostanza. Come detto sopra, se riportiamo i coefficienti stechiometrici a numeri interi moltiplicandolo per un numero (ad esempio in questo caso 2) anche il ΔH deve essere moltiplicato per lo stesso numero.

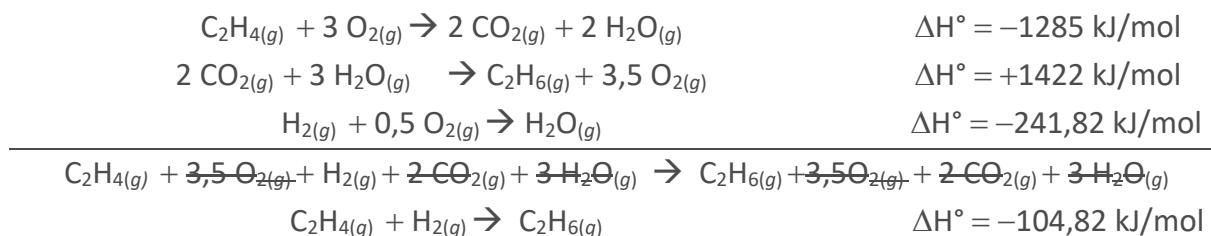
2) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard delle seguenti reazioni



Come nel problema precedente possiamo riarrangiare le tre reazioni di cui sono noti i ΔH per ottenere il ΔH richiesto. Nella reazione a) il C_2H_4 è tra i reagenti, quindi essa resta invariata; nella reazione b) C_2H_6 è tra i reagenti ma a noi serve che esso figuri tra i prodotti; quindi la reazione b) va invertita con cambio di segno del corrispondente ΔH ; nella reazione c) l'idrogeno è tra i reagenti, quindi anche la terza reazione resta invariata. Sommiamo le tre reazioni con l'inversione della seconda (e con inversione del relativo valore di ΔH) e controlliamo se otteniamo la reazione richiesta

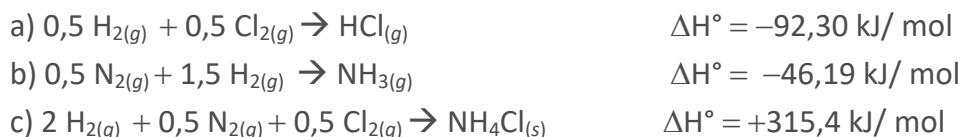


3) Determinare l'entalpia standard della reazione

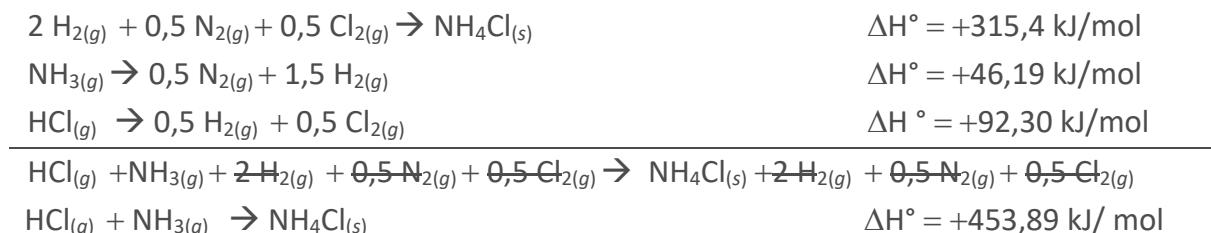


Note le entalpie standard di formazione di $HCl_{(g)}$, $NH_{3(g)}$ e $NH_4Cl_{(s)}$, rispettivamente pari a $-92,30 \text{ kJ/mol}$, $-46,19 \text{ kJ/mol}$ e $315,4 \text{ kJ/mol}$.

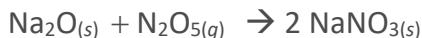
Come evidenziato all'inizio di questo paragrafo, l'entalpia standard di formazione si riferisce alla formazione di una sostanza partendo dai suoi elementi, per cui i valori di ΔH° si riferiscono alle seguenti reazioni:



Come nel problema precedente, possiamo riarrangiare le tre reazioni di cui sono noti i ΔH per ottenere il ΔH richiesto.



Nota Bene: Rispetto alle reazioni precedenti questa reazione ha un ΔH positivo, quindi questa reazione è endotermica (ovvero assorbe calore), mentre le precedenti con ΔH negativo erano esotermiche (ovvero rilasciano calore).

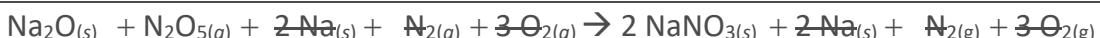
4) Determinare l'entalpia standard della reazione

Note le entalpie standard di formazione di $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$ e $\text{NaNO}_{3(s)}$, rispettivamente pari a $-415,88 \text{ kJ/mol}$, $+11,3 \text{ kJ/mol}$ e $-467,9 \text{ kJ/mol}$.

Scriviamo le reazioni di formazione con i relativi ΔH° .



Riarrangiamo le tre reazioni di cui sono noti i ΔH per ottenere il ΔH richiesto. In questo caso poiché tra i prodotti ci devono essere 2 moli di nitrato di sodio, la reazione c) va moltiplicata per 2 e di conseguenza anche il ΔH° deve essere moltiplicato per 2. Le prime reazioni a) e b) vanno invertite poiché Na_2O e N_2O_5 devono essere posti tra i reagenti.



14.3 Spontaneità delle reazioni chimiche (entropia ed energia libera di Gibbs)

L'energia libera di Gibbs è la grandezza termodinamica che consente di prevedere la spontaneità di una reazione chimica. In particolare, la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) è definita dalla seguente relazione:

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

Dove T è la temperatura in Kelvin mentre ΔS è la *variazione di entropia*, che ci dà una misura del disordine del sistema, ed è definita da:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Dove q_{rev} è il calore scambiato dal processo, che deve essere di tipo reversibile e T è la temperatura assoluta alla quale avviene il processo.

Come già detto nell'introduzione il valore di ΔG indica se un processo (o nel nostro caso una reazione) è spontaneo o meno, in particolare:

- | | |
|----------------|------------------------|
| $\Delta G < 0$ | processo spontaneo |
| $\Delta G = 0$ | sistema all'equilibrio |
| $\Delta G > 0$ | processo non spontaneo |

Dalla definizione di ΔG possiamo notare che una reazione che presenta $\Delta H < 0$ (esotermica) ed un $\Delta S > 0$ sarà sempre spontanea, indipendentemente dalla temperatura di reazione; viceversa, se una reazione ha $\Delta H > 0$ (endotermica) ed un $\Delta S < 0$ sarà sempre non spontanea, a qualsiasi temperatura, nel verso in cui è scritta (e sarà spontanea invece nel verso opposto). Per le altre combinazioni di ΔH e ΔS la spontaneità dipenderà dalla temperatura oltre che dai valori di ΔH e ΔS .

Tutte le variazioni (ΔG , ΔH e ΔS), come già detto, sono date dalla differenza della sommatoria dei valori di G , H e S dei prodotti meno la sommatoria dei valori di G , H e S dei reagenti, tutti eventualmente moltiplicati per i loro coefficienti stechiometrici. I valori di entropia (S°) e di variazione dell'energia libera di Gibbs (ΔG°) che si trovano in letteratura, come nel caso del ΔH , si riferiscono ad una mole di sostanza.

Nota Bene: come detto nel paragrafo precedente tutti i calcoli vengono fatti in condizioni standard, poiché se cambiano le concentrazioni o le pressioni parziali i valori andrebbero corretti per i nuovi valori.

1) Determinare la variazione di entropia standard della reazione



note le entropie molari (S°) di $C_{(s,\text{grafite})}$, $O_{2(g)}$ e $CO_{2(g)}$ rispettivamente pari a 5,69 J/mol·K, 205,02 J/mol·K e 213,6 J/mol·K.

Applichiamo la definizione di variazione di entropia citata sopra.

$$\Delta S = S^\circ_{CO_2} - (S^\circ_C + S^\circ_{O_2}) = 213,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - (5,69 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 205,02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 2,89 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

2) Determinare la variazione di entropia standard della reazione



note le entropie molari (S°) di $SO_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ e $SO_{3(g)}$, rispettivamente pari a 248,5 J/mol · K, 205,02 J/mol · K e 256,2 J/mol · K.

Applichiamo la definizione di variazione di entropia, considerando che non tutti i coefficienti stechiometrici sono uguali ad 1: infatti quello dell'ossigeno è 0,5 per cui la sua entropia va moltiplicata per il suo coefficiente stechiometrico

$$\Delta S = S^\circ_{\text{SO}_3} - (S^\circ_{\text{SO}_2} + 0,5 S^\circ_{\text{O}_2})$$

$$\Delta S = 256,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - (248,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 0,5 \cdot 205,02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -94,81 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

3) Determinare la variazione di entropia standard della reazione



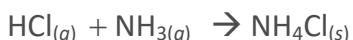
note le entropie molari (S°) di $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{CaO}_{(s)}$, $\text{CaCl}_{2(s)}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, rispettivamente pari a 186,7 J/mol · K, 40,0 J/mol · K, 114,0 J/mol · K e 188,7 J/mol · K.

Applichiamo la definizione di variazione di entropia, considerando che il coefficiente stechiometrico di HCl è uguale a 2.

$$\Delta S = (S^\circ_{\text{CaCl}_2} + S^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - (2 S^\circ_{\text{HCl}} + S^\circ_{\text{CaO}})$$

$$\Delta S = 114,0 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 188,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - (2 \cdot 186,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 40,0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -110,7 \text{ J/mol}$$

4) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard, a 25 °C, della reazione:



note le entropie molari (S°) di $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{NH}_3{}_{(g)}$ e $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$, rispettivamente pari a 186,7 J/mol · K, 192,5 J/mol · K e 94,6 J/mol · K, ed usando il valore di ΔH° calcolato nel problema 3 del paragrafo precedente. Dire, inoltre, se il processo è spontaneo.

Calcoliamo la variazione di entropia.

$$\Delta S = S^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}} - (S^\circ_{\text{NH}_3} + S^\circ_{\text{HCl}})$$

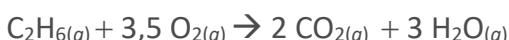
$$\Delta S = 94,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - (186,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 192,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -284,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Il valore di ΔH calcolato nel problema 3 del paragrafo precedente è 453,89 kJ/mol. Possiamo quindi applicare la definizione di ΔG , utilizzando la temperatura dopo averla trasformata in Kelvin:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 453,89 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot (-284,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}) = 538,74 \text{ kJ/mol}$$

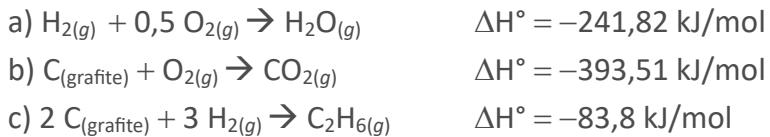
Il ΔG risulta maggiore di 0, pertanto il processo non è spontaneo nel verso in cui è scritto.

5) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard a 300 °C della reazione

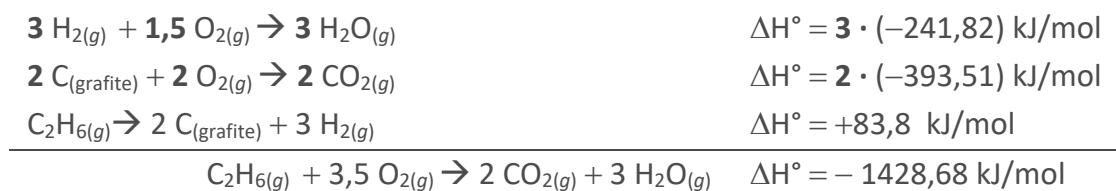


note le entropie molari (S°) di $\text{C}_2\text{H}_6{}_{(g)}$, $\text{O}_2{}_{(g)}$, $\text{CO}_2{}_{(g)}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, rispettivamente pari a 229,60 J/mol · K, 205,02 J/mol · K, 213,74 J/mol · K e 188,7 J/mol · K. Inoltre, i rispettivi valori di ΔH° di formazione sono -83,8 kJ/mol, 0 kJ/mol, -393,51 kJ/mol e -241,82 kJ/mol. Dire se il processo è spontaneo.

Dai valori di entalpia, applicando la legge di Hess, possiamo ricavare il ΔH della reazione, ma prima impostiamo le reazioni di formazione:



Per ottenere il ΔH dobbiamo invertire la reazione c), mentre la reazione a) deve essere moltiplicata per 3 e la reazione b) per 2.



In questo caso abbiamo scritto il risultato della somma con le semplificazioni dei termini uguali già fatta. Passiamo a calcolare il ΔS .

$$\begin{aligned}\Delta S &= (2 S^\circ_{CO_2} + 3 S^\circ_{H_2O}) - (S^\circ_{C_2H_6} + 3,5 S^\circ_{O_2}) \\ \Delta S &= 2 \cdot 213,74 \text{ J/mol} \cdot K + 3 \cdot 188,7 \text{ J/mol} \cdot K - (229,60 \text{ J/mol} \cdot K + 3,5 \\ &\quad \cdot 205,02 \text{ J/mol} \cdot K) = 46,41 \text{ J/mol} \cdot K\end{aligned}$$

Calcoliamo il ΔG dopo aver trasformato la temperatura in Kelvin ed aver moltiplicato per 10^{-3} il valore di ΔS per trasformarlo in kJ.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -1428,68 \text{ kJ/mol} - 573,15 \text{ K} \cdot (46,41 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}) = -1455,28 \text{ kJ/mol}$$

Il ΔG risulta minore di 0, pertanto il processo è spontaneo.

6) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard della reazione



note le variazioni standard dell'energia libera di Gibbs (ΔG°) di $CO_{(g)}$, $O_{2(g)}$, e $CO_{2(g)}$, rispettivamente pari a $-137,3 \text{ kJ/mol}$, 0 kJ/mol e $-394,4 \text{ kJ/mol}$. Dire, inoltre, se il processo è spontaneo.

Per definizione di ΔG di formazione possiamo esplicitare il ΔG di CO_2 e CO come segue:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{CO} &= [G^\circ_{CO} - (G^\circ_C + 0,5 G^\circ_{O_2})] \\ \Delta G^\circ_{CO_2} &= [G^\circ_{CO_2} - (G^\circ_C + G^\circ_{O_2})]\end{aligned}$$

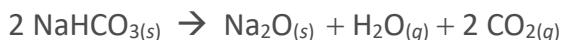
Essendo il ΔG degli elementi uguali a zero, dalle relazioni precedenti si può comprendere che ΔG e G dei vari composti coincidono.

Possiamo quindi calcolare il ΔG come differenza tra la sommatoria dei ΔG dei prodotti meno la sommatoria dei ΔG dei reagenti (ciascuno moltiplicato per il proprio coefficiente stechiometrico):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} - (\Delta G^\circ_{\text{CO}} + 0,5 \Delta G^\circ_{\text{O}_2}) = -394,4 \text{ kJ/mol} - (-137,3 \text{ kJ/mol} + 0 \text{ kJ/mol}) = -257,1 \text{ kJ/mol}$$

Il ΔG risulta minore di 0, pertanto il processo è spontaneo.

7) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard della reazione.



Note le variazioni standard dell'energia libera di Gibbs (ΔG°) di formazione di $\text{NaHCO}_{3(s)}$, $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, e $\text{CO}_{2(g)}$, rispettivamente pari a $-851,0 \text{ kJ/mol}$, $-375,5 \text{ kJ/mol}$, $-228,6 \text{ kJ/mol}$ e $-394,4 \text{ kJ/mol}$. Stabilire, inoltre, se il processo è spontaneo.

Come nel problema precedente possiamo esplicitare i ΔG di formazione come segue:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{NaHCO}_3} &= G^\circ_{\text{NaHCO}_3} - (G^\circ_{\text{Na}} + 0,5 G^\circ_{\text{H}_2} + 3/2 G^\circ_{\text{O}_2}) \\ \Delta G^\circ_{\text{Na}_2\text{O}} &= G^\circ_{\text{Na}_2\text{O}} - (2 G^\circ_{\text{Na}} + 0,5 G^\circ_{\text{O}_2}) \\ \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} &= G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - (G^\circ_{\text{H}_2} + 0,5 G^\circ_{\text{O}_2}) \\ \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} &= [G^\circ_{\text{CO}_2} - (G^\circ_{\text{C}} + G^\circ_{\text{O}_2})]\end{aligned}$$

Essendo G degli elementi uguale a zero, dalle relazioni precedenti si può comprendere che ΔG e G dei vari composti coincidono.

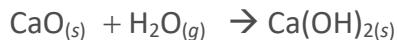
Possiamo calcolare il ΔG come differenza tra la sommatoria dei ΔG dei prodotti meno la sommatoria dei ΔG dei reagenti (ciascuno moltiplicato per il proprio coefficiente stechiometrico):

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2 \Delta G^\circ_{\text{NaHCO}_3} - (\Delta G^\circ_{\text{Na}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \Delta G^\circ_{\text{CO}_2}) \\ \Delta G^\circ &= 2 (-851,0 \text{ kJ/mol}) - [-375,5 \text{ kJ/mol} + (-228,6 \text{ kJ/mol}) + 2 (-394,4 \text{ kJ/mol})] = -309,1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

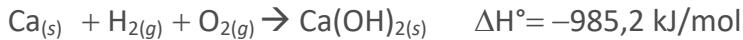
Il ΔG risulta minore di 0, pertanto il processo è spontaneo.

14.4 Problemi senza risoluzione

1) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



2) Determinare l'entalpia standard della reazione



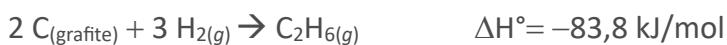
note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



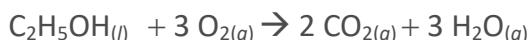
3) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



4) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



5) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard delle seguenti reazioni:



6) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard di formazione di $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ e $\text{NaOH}_{(s)}$, rispettivamente pari a $-415,88 \text{ kJ/mol}$, $-241,82 \text{ kJ/mol}$ e $-426,8 \text{ kJ/mol}$.

7) Determinare l'entalpia standard della reazione



note le entalpie standard di formazione di $\text{FeO}_{(s)}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ pari, rispettivamente, a $-272,0 \text{ kJ/mol}$ e $-824,2 \text{ kJ/mol}$.

8) Determinare l'entalpia standard della reazione



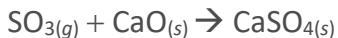
note le entalpie standard di formazione di $\text{N}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ e $\text{HNO}_{3(l)}$, rispettivamente pari a $11,3 \text{ kJ/mol}$, $-241,82 \text{ kJ/mol}$ e $-173,2 \text{ kJ/mol}$.

9) Determinare la variazione di entropia standard della reazione



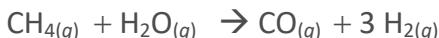
note le entropie molari (S°) di $\text{S}_{(s,\text{rombico})}$, $\text{O}_{2(g)}$ e $\text{SO}_{2(g)}$, rispettivamente pari a $31,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $205,02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $248,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

10) Determinare la variazione di entropia standard della reazione



note le entropie molari (S°) di $\text{SO}_{3(g)}$, $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{CaSO}_{4(s)}$, rispettivamente pari a $256,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $38,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $106,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

11) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ della reazione



note le entropie molari (S°) di $\text{CH}_{4(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$, rispettivamente pari a $186,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $188,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $197,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $130,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Usando il valore di ΔH° calcolato nel problema 5 di questo paragrafo, stabilire se il processo è spontaneo.

12) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ della reazione



note le entropie molari (S°) di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$, $\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$, e $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, rispettivamente pari a $281,60 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $219,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $188,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. I rispettivi valori di ΔH° di formazione sono $-277,6 \text{ kJ/mol}$, $52,4 \text{ kJ/mol}$ e $-241,82 \text{ kJ/mol}$. Dire se il processo è spontaneo.

13) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs standard della reazione

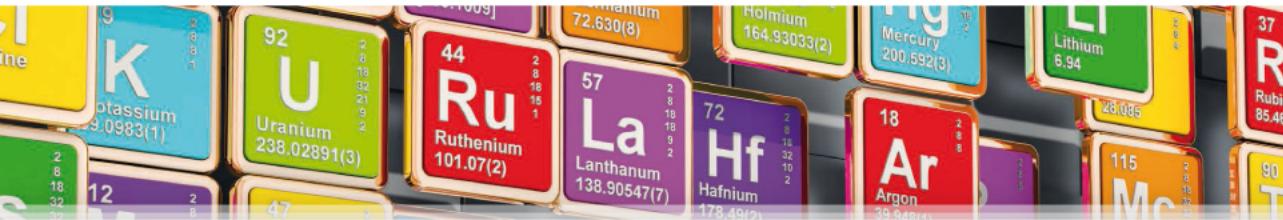


note le variazioni dell'energia libera di Gibbs standard (ΔG°) di formazione di $\text{CO}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, e $\text{CO}_{2(g)}$, rispettivamente pari a $-137,2 \text{ kJ/mol}$, $-228,6 \text{ kJ/mol}$ e $-394,4 \text{ kJ/mol}$. Stabilire, inoltre, se il processo è spontaneo.

14) Determinare la variazione di energia libera di Gibbs a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ della reazione



noti i valori di ΔH° di formazione di $\text{SO}_{2(g)}$ e $\text{SO}_{3(g)}$, rispettivamente pari a $-296,8 \text{ kJ/mol}$ e $-395,7 \text{ kJ/mol}$, ed il ΔS° della reazione, pari a $-94,81 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Stabilire, inoltre, a quale temperatura il processo è spontaneo.



Concetta Pacifico • Nicola Margiotta

Esercizi risolti (e non) di Stechiometria

