

## Capitolo 13 TERMODINAMICA

**13.6** La probabilità ( $P$ ) di trovare tutte le molecole nello stesso pallone diventa sempre più piccola con l'aumentare del numero delle molecole. Basandoci sulle informazioni date nel problema, possiamo trovare una equazione che correla la probabilità al numero di molecole presenti.

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

dove,  $N$  è il numero totale di molecole presenti. Usando l'equazione sopra riportata, calcoliamo la probabilità di trovare 100 molecole nello stesso pallone:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} = 8 \times 10^{-31}$$

Estendendo il calcolo ad un numero di Avogadro di molecole si troverà che il numero è talmente piccolo che la probabilità di trovare tutte le molecole in un solo pallone è praticamente zero.

**13.9 (a)** Questo è facile. La forma liquida di qualsiasi sostanza ha sempre una maggiore entropia (più microstati). **(b)** Questo è difficile. Ad una prima occhiata può sembrare che non ci sia una differenza fra le due sostanze che possa giustificare una differente entropia (le formule molecolari sono identiche). Tuttavia la prima contiene gruppi OH che consentono la formazione di legami di idrogeno con le altre molecole. Questo permette una distribuzione più ordinata delle molecole allo stato liquido. L'entropia standard di  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  è maggiore. **(c)** Anche questo è difficile. Entrambe sono specie monoatomiche. Tuttavia, l'atomo di xenon ha una massa molare maggiore dell'argon. Lo xenon ha una maggiore entropia standard. **(d)** Stesse motivazioni di (c). Il biossido di carbonio ha una entropia standard maggiore (vedi Appendice 2). **(e)**  $\text{O}_3$  ha una maggiore massa molare di  $\text{O}_2$  e quindi una maggiore entropia standard. **(f)** Usando le stesse motivazioni della parte (c), una mole di  $\text{N}_2\text{O}_4$  ha una maggiore entropia standard di una mole di  $\text{NO}_2$ . Confronta i valori nell'Appendice 2. Usa i dati nell'Appendice 2 e confronta l'entropia standard di una mole di  $\text{N}_2\text{O}_4$  con quella di due moli di  $\text{NO}_2$ . In questa situazione il numero di atomi è lo stesso per entrambi. Quale è maggiore e perché?

**13.10** In ordine di entropia crescente per mole a  $25^\circ\text{C}$ : **(c) < (d) < (e) < (a) < (b)** (c)  $\text{Na}(s)$ : ordinato, materiale cristallino. (d)  $\text{NaCl}(s)$ : materiale ordinato cristallino, ma con più particelle per mole del  $\text{Na}(s)$ . (e)  $\text{H}_2$ : un gas biatomico, quindi di entropia maggiore di un solido. (a)  $\text{Ne}(g)$ : un gas monoatomico di massa molare maggiore di  $\text{H}_2$ . (b)  $\text{SO}_2(g)$ : un gas poliatomico di massa molare maggiore del  $\text{Ne}$ .

**13.11** Usando l'Equazione (17.7) del testo per calcolare  $\Delta S_{\text{reaz}}$

**(a)**  $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = S^\circ(\text{SO}_2) - [S^\circ(\text{O}_2) + S^\circ(\text{S})]$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = (1)(248.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - (1)(205.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - (1)(31.88 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) = 11.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

**(b)**  $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = S^\circ(\text{MgO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{MgCO}_3)$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = (1)(26.78 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (1)(213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - (1)(65.69 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) = 174.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

### 13.12

**Strategia:** Per calcolare la variazione dell'entropia standard di una reazione, cerchiamo le entropie standard di reagenti e prodotti nell'Appendice 2 del testo e applichiamo l'Equazione (17.7). Come nel calcolo dell'entalpia di reazione, i coefficienti stechiometrici sono adimensionali, perciò le dimensioni di  $\Delta S_{\text{reaz}}$

sono J/K.mol.

**Soluzione:** La variazione dell'entropia standard in una reazione può essere calcolata usando la seguente equazione.  $\Delta S_{\text{reaz}} = \sum nS^\circ(\text{prodotti}) - \sum mS^\circ(\text{reagenti})$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= S^\circ(\text{Cu}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{CuO})] \\ &= (1)(33.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (1)(188.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(1)(131.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (1)(43.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] \\ &= \mathbf{47.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3S^\circ(\text{Zn}) - [2S^\circ(\text{Al}) + 3S^\circ(\text{ZnO})] \\ &= (1)(50.99 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (3)(41.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(2)(28.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (3)(43.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] \\ &= \mathbf{-12.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= S^\circ(\text{CO}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [S^\circ(\text{CH}_4) + 2S^\circ(\text{O}_2)] \\ &= (1)(213.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (2)(69.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(1)(186.2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (2)(205.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] \\ &= \mathbf{-242.8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \end{aligned}$$

Perché il valore dell'entropia dell'acqua è diverso in (a) e (c)?

**13.13** Tutte le parti di questo problema si basano su due principi. Primo, l'entropia di un solido è sempre minore dell'entropia di un liquido, e l'entropia di un liquido è sempre molto minore dell'entropia di un gas. Secondo, confrontando sistemi nella stessa fase, quello con le particelle più complesse ha una maggior entropia. **(a)** Variazioni di entropia positiva (aumento). Uno dei prodotti è in fase gassosa (più microstati). **(b)** Variazioni negativa di entropia (diminuzione). I liquidi hanno minor entropia dei gas. **(c)** Positivo. Lo stesso che in (a). **(d)** Positivo. Ci sono due specie in fase gassosa dalla parte dei prodotti e soltanto una dalla parte dei reagenti.

**13.14** **(a)**  $\Delta S < 0$ ; un gas reagisce con un liquido per formare un solido (diminuzione nel numero di moli di gas, e quindi una diminuzione nei microstati). **(b)**  $\Delta S > 0$ ; solido che si decompone per dare un liquido e un gas (un aumento in microstati). **(c)**  $\Delta S > 0$ ; aumento del numero di moli di gas (un aumento in microstati). **(d)**  $\Delta S < 0$ ; gas che reagisce con un solido per formare un solido (diminuzione del numero di moli di gas, quindi una diminuzione dei microstati).

**13.17** Usa l'Equazione (17.12) del testo per calcolare la variazione di energia libera standard,

$$\text{(a)} \quad \Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{NO}) - \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) = (2)(86.7 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 = \mathbf{173.4 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{(b)} \quad \Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(g)] - \Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] = (1)(-228.6 \text{ kJ/mol}) - (1)(-237.2 \text{ kJ/mol}) = \mathbf{8.6 \text{ kJ/mol}}$$

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \Delta G^\circ &= 4\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - 5\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= (4)(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237.2 \text{ kJ/mol}) - (2)(209.2 \text{ kJ/mol}) - (5)(0) = \mathbf{-2470 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

### 13.18

**Strategia:** Per calcolare la variazione di energia libera standard di una reazione, cerchiamo le energie libere standard di formazione di reagenti e prodotti nell'Appendice 2 del testo e applichiamo l'Equazione (17.12). Nota che tutti i coefficienti stechiometrici non hanno dimensioni e perciò  $\Delta G_{\text{reaz}}$  è espressa in kJ/mol. L'energia libera standard di formazione di qualsiasi elemento nella sua forma allotropica stabile a 1 atm e 25 °C è zero.

**Soluzione:** La variazione di energia libera standard di una reazione può essere calcolata usando la seguente Equazione.

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum n \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{products}) - \sum m \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{reactants})$$

(a)  $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{MgO}) - [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{Mg}) + \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)]$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = (2)(-569.6 \text{ kJ/mol}) - [(2)(0) + (1)(0)] = -1139 \text{ kJ/mol}$$

(b)  $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{SO}_3) - [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{SO}_2) + \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)]$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = (2)(-370.4 \text{ kJ/mol}) - [(2)(-300.4 \text{ kJ/mol}) + (1)(0)] = -140.0 \text{ kJ/mol}$$

(c)  $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = 4\Delta G_{\text{f}}^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] + 6\Delta G_{\text{f}}^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \{2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] + 7\Delta G_{\text{f}}^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})]\}$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = (4)(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (6)(-237.2 \text{ kJ/mol}) - [(2)(-32.89 \text{ kJ/mol}) + (7)(0)] = -2935.0 \text{ kJ/mol}$$

### 13.19

**Reazione A:** prima applica l'Equazione (17.10) del testo per calcolare la variazione di energia libera a 25 °C (298 K)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 10,500 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(30 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = 1560 \text{ J/mol}$$

+1560 J/mol mostra che la reazione non è spontanea a 298 K. Il  $\Delta G$  cambierà di segno (i.e., la reazione diventerà spontanea) sopra alla temperatura alla quale  $\Delta G = 0$ .

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{10500 \text{ J/mol}}{30 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} = 350 \text{ K}$$

**Reazione B:** Calcola  $\Delta G$ .  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1800 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(-113 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = 35500 \text{ J/mol}$  La variazione di energia libera è positivo, che mostra che la reazione non è spontanea a 298 K. Poiché entrambi i termini sono positivi, Non c'è temperatura alla quale la loro somma è negativa. La reazione non è spontanea a qualsiasi temperatura.

**13.20 (a)** Calcola il  $\Delta G$  dal  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -126,000 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(84 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = -151,000 \text{ J/mol}$$

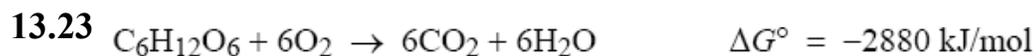
La variazione di energia libera è negativa perciò la reazione è spontanea a 298 K. Poiché  $\Delta H$  è negativo e  $\Delta S$  è positivo, **la reazione è spontanea a tutte le temperature.** (b) Calcola  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -11,700 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(-105 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = +19,600 \text{ J/mol}$$

La variazione di energia libera è positiva a 298 K che significa che la reazione non è spontanea a quella temperatura. Il segno positivo di  $\Delta G$  deriva dal grande valore negativo di  $\Delta S$ . Ad una temperatura più bassa, il termine  $-T\Delta S$  sarà più piccolo e permetterà alla variazione di energia libera di essere negativa.  $\Delta G$  sarà uguale a zero quando  $\Delta H = T\Delta S$ . Riorganizzando,

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-11700 \text{ J/mol}}{-105 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} = 111 \text{ K}$$

A temperature **sotto i 111 K**,  $\Delta G$  sarà negativo e la reazione sarà spontanea.



Numero massimo di molecole di ATP sintetizzate:  $2880 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ molecola di ATP} / 31 \text{ kJ/mol} = \mathbf{93}$   
**molecole di ATP**

**13.24** L'Equazione per la reazione accoppiata è:



Come stima si può scrivere:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K = \frac{-(-18 \times 10^3 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 7.3$$

$$K = 1 \times 10^3$$

**13.25** Soltanto  $E$  e  $H$  sono associate esclusivamente al primo principio.

**13.26** Una possibile spiegazione è semplicemente che nessuna reazione è possibile, precisamente che c'è una energia libera sfavorevole fra i prodotti e reagenti ( $\Delta G > 0$ ). Una seconda possibilità è che c'è il potenziale per una trasformazione spontanea ( $\Delta G < 0$ ), ma che la reazione è estremamente lenta (energia di attivazione molto grande). Una terza scelta remota è che lo studente abbia casualmente preparato una miscela dove le componenti erano già alle loro concentrazioni all'equilibrio. Quali delle situazioni citate verrebbe alterata dall'aggiunta di un catalizzatore?

**13.27** (a) Un cubo di ghiaccio sta fondendo in un bicchiere a  $20^\circ\text{C}$ . Il valore di  $\Delta G$  di questo processo è negativo e deve perciò essere spontaneo. (b) una macchina a "moto perpetuo". In una versione, un modello ha un volano che, una volta messo in moto, fornisce energia ad un generatore che fa muovere un motore che tiene il volano in movimento a velocità costante e inoltre solleva un peso. (c) Un condizionatore d'aria perfetto; estrae energia termica dalla stanza e scalda l'aria esterna senza consumare energia. (Nota: questo processo non viola il primo principio della termodinamica.) (d) Stesso esempio di (a). (e) un pallone chiuso a  $25^\circ\text{C}$  che contiene  $\text{NO}_2(\text{g})$  e  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  all'equilibrio.

**13.28** Per una transizione di fase solido-liquido (fusione) l'entropia aumenta sempre ( $\Delta S > 0$ ) e la reazione è sempre endotermica ( $\Delta H > 0$ ). (a) La fusione è sempre spontanea sopra il punto di fusione, perciò  $\Delta G < 0$ . (b) al punto di fusione ( $-77.7^\circ\text{C}$ ), solido e liquido sono in equilibrio, perciò  $\Delta G = 0$ . (c) La fusione non è spontanea sotto il punto di fusione, per cui  $\Delta G > 0$ .

**13.29** Perché una reazione sia spontanea,  $\Delta G$  deve essere negativo. Se  $\Delta S$  è negativa, come in questo caso, allora la reazione deve essere esotermica (Perché?). Quando l'acqua gela, cede calore (esotermica). Di conseguenza, l'entropia dell'ambiente aumenta e  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ .

**13.30** Se il processo è *spontaneo* ed anche *endotermico*, i segni di  $\Delta G$  e  $\Delta H$  devono essere negativo e positivo, rispettivamente. Poiché  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , il segno di  $\Delta S$  deve essere **positivo** ( $\Delta S > 0$ ) affinché  $\Delta G$  sia negativo.

**13.31** L'equazione è:  $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{BaO}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{BaCO}_3)$$

$$\Delta G^\circ = (1)(-528.4 \text{ kJ/mol}) + (1)(-394.4 \text{ kJ/mol}) - (1)(-1138.9 \text{ kJ/mol}) = 216.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = \frac{-2.16 \times 10^5 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = -87.2$$

$$K_P = P_{\text{CO}_2} = e^{-87.2} = 1 \times 10^{-38} \text{ atm}$$

### 13.32

(a) Usando la relazione:  $\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{b.p.}}} = \Delta S_{\text{vap}} \approx 90 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

benzene  $\Delta S_{\text{vap}} = 87.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  esano  $\Delta S_{\text{vap}} = 90.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  mercurio  $\Delta S_{\text{vap}} = 93.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  toluene  $\Delta S_{\text{vap}} = 91.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  La maggior parte dei liquidi hanno  $\Delta S_{\text{vap}}$  approssimativamente uguale ad una costante perché l'ordine delle molecole nei liquidi è simile. L'ordine nella maggior parte dei gas è totalmente casuale; In questo modo,  $\Delta S$  per la transizione liquido  $\rightarrow$  vapore sarà lo stesso per la maggior parte dei liquidi.

(b) Usando i dati nella Tabella 11.5 del testo, troviamo: etanolo  $\Delta S_{\text{vap}} = 111.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  acqua  $\Delta S_{\text{vap}} = 109.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ . Sia l'acqua che l'etanolo hanno un  $\Delta S_{\text{vap}}$  maggiore perché le molecole del liquido sono più ordinate per i legami di idrogeno (in questi liquidi ci sono meno microstati).

**13.33** Prove dimostrano che HF, che è fortemente legato con legami di idrogeno in fase liquida, presenta ancora questo legami in fase vapore al punto che la sua  $\Delta S_{\text{vap}}$  è più piccola della maggior parte della altre sostanze.

**13.34** Allo zero assoluto una sostanza non può mai avere una entropia negativa

**13.35** Assumendo che sia  $\Delta H^\circ$  che  $\Delta S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura, possiamo calcolare sia  $\Delta H^\circ$  che  $\Delta S^\circ$ .

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta H^\circ = (1)(-110.5 \text{ kJ/mol}) + (1)(0) - [(1)(-241.8 \text{ kJ/mol}) + (1)(0)]$$

$$\Delta H^\circ = 131.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{H}_2) - [S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta S^\circ = [(1)(197.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (1)(131.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - [(1)(188.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (1)(5.69 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$$

$$\Delta S^\circ = 134.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

è ovvio dalle condizioni date che la reazione deve aver luogo ad una temperatura piuttosto alta (Per avere il carbone coke rovente). Ponendo  $\Delta G^\circ = 0$

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{131.3 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}{134.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} = 976 \text{ K} = 703^\circ\text{C}$$

La temperatura deve essere maggiore di  $703^\circ\text{C}$  perché la reazione sia spontanea.

**13.36** Una reazione per essere spontanea a temperatura e pressione costanti deve avere  $\Delta G < 0$ . Il processo di cristallizzazione procede verso stati con maggior ordine (meno disordine), per cui  $\Delta S < 0$ . Sappiamo anche che  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  Poiché  $\Delta G$  deve essere negativa, e poiché il termine entropico sarà positivo ( $-T\Delta S$ , dove  $\Delta S$  è negativo), allora  $\Delta H$  deve essere negativa ( $\Delta H < 0$ ). La reazione sarà esotermica.

**13.37** Perché la reazione sia spontanea,  $\Delta G$  deve essere negativa.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Dato che  $\Delta H = 19$  kJ/mol = 19000 J/mol, allora  $\Delta G = 19000 \text{ J/mol} - (273 \text{ K} + 72 \text{ K})(\Delta S)$  Risolviamo l'equazione con il valore  $\Delta G = 0$

$$0 = 19,000 \text{ J/mol} - (273 \text{ K} + 72 \text{ K})(\Delta S)$$

$$\Delta S = 55 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Questo valore di  $\Delta S$  che abbiamo ricavato è il valore necessario per avere un  $\Delta G$  uguale a zero. Il valore *minimo* di  $\Delta S$  che darà una reazione spontanea sarà un qualsiasi valore di entropia *maggiore di 55 J/K.mol*.

**13.38** Il secondo principio afferma che l'entropia dell'universo deve aumentare in un processo spontaneo. L'entropia dell'universo è però la somma di due termini: l'entropia del sistema più l'entropia dell'ambiente. Una delle entropie può diminuire, ma non entrambe. In questo caso, la diminuzione del numero di microstati del sistema è compensata da un aumento nel numero di microstati dell'ambiente. La reazione in questione è esotermica, e il calore rilasciato fa aumentare la temperatura (ed il numero di microstati) dell'ambiente. Questo processo potrebbe essere spontaneo se la reazione fosse endotermica?

**13.39** Alla temperatura del punto di ebollizione normale la differenza dell'energia libera fra la fase liquida e quella gassosa del mercurio (o di qualsiasi altra sostanza) è zero, cioè le due fasi sono in equilibrio. Possiamo perciò usare l'Equazione (17.10) del testo per trovare questa temperatura. Per l'equilibrio,



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ[\text{Hg}(g)] - \Delta H_f^\circ[\text{Hg}(l)] = 60,780 \text{ J/mol} - 0 = 60780 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = S^\circ[\text{Hg}(g)] - S^\circ[\text{Hg}(l)] = 174.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol} - 77.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 97.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$T_{\text{bp}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{60780 \text{ J/mol}}{97.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} = 625 \text{ K} = 352^\circ\text{C}$$

Quali assunzioni sono state fatte? Nota che le entalpie date e le entropie sono in condizioni standard, cioè 25°C e 1.00 atm di pressione. Conducendo questo calcolo abbiamo tacitamente assunto che queste quantità non dipendono dalla temperatura. Il punto di ebollizione normale del mercurio è 356.58 °C. L'assunzione che queste quantità siano indipendenti dalla temperatura è ragionevole?

### 13.40

**Strategia:** al punto di ebollizione, le fasi liquido e gas dell'etanolo sono in equilibrio, quindi  $\Delta G = 0$ . Dall'Equazione (17.10) del testo, abbiamo che  $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$  o  $\Delta S = \Delta H/T$ . Per calcolare la variazione dell'entropia per la transizione etanolo liquido  $\rightarrow$  gas, scriviamo  $\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T$ . Che unità di temperatura dobbiamo utilizzare?

**Soluzione:** La variazione di entropia dovuta alla transizione di fase (la vaporizzazione dell'etanolo), può essere calcolata usando la seguente equazione. Ricorda che la temperatura deve essere in gradi Kelvin (78.3°C = 351 K).

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{b.p.}}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{39.3 \text{ kJ/mol}}{351 \text{ K}} = 0.112 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} = 112 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Il problema chiede la variazione di entropia per la vaporizzazione di 0.50 moli di etanolo. La  $\Delta S$  calcolata sopra è per 1 mole di etanolo.  $\Delta S$  per **0.50 mol** =  $(112 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(0.50 \text{ mol}) = \mathbf{56 \text{ J/K}}$

**13.41** Il parlare coinvolge numerosi processi biologici (che servono a fornire l'energia necessaria) che portano ad un aumento dell'entropia dell'universo. Poiché il processo complessivo (parlare) è spontaneo, l'entropia dell'universo deve aumentare.

**13.42** L'efficienza di un motore a combustione interna è data nel problema.

$$\text{Efficiency} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2473 \text{ K} - 1033 \text{ K}}{2473 \text{ K}} = 0.5823$$

Il lavoro compiuto muovendo l'automobile:  $mgh = (1200 \text{ kg})(9.81 \text{ m/s}^2) \times h =$  calore generato dal motore.  
Calore generato dal gas:

$$1.0 \text{ gal} \times \frac{3.1 \text{ kg}}{1 \text{ gal}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{114.2 \text{ g}} \times \frac{5510 \times 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol}} = 1.5 \times 10^8 \text{ J}$$

Il massimo uso dell'energia generata dal gas è:  $(\text{energia})(\text{efficienza}) = (1.5 \times 10^8 \text{ J})(0.5823) = 8.7 \times 10^7 \text{ J}$   
Ponendo l'energia (utilizzabile) generata dal gas uguale al lavoro compiuto dall'automobile:

$$8.7 \times 10^7 \text{ J} = (1200 \text{ kg})(9.81 \text{ m/s}^2) \times h$$

$$h = \mathbf{7.4 \times 10^3 \text{ m}}$$

**13.43** 1. La struttura cristallina è disordinata. 2. Ci sono impurezze nel cristallo.

**13.44 (a)** Il primo principio afferma che l'energia non può essere né creata né distrutta. Non possiamo ottenere energia dal nulla. **(b)** Se calcoliamo l'efficienza di un tale motore, troviamo che  $T_h = T_c$ , e l'efficienza è zero! Vedi il Problema 13.43.

**13.45** Prima converti in moli di ghiaccio.  $74.6 \text{ g H}_2\text{O}(s) \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}(s)}{18.02 \text{ g H}_2\text{O}(s)} = 4.14 \text{ mol H}_2\text{O}(s)$

Per una transizione di fase:  $\Delta S_{\text{sys}} = \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$

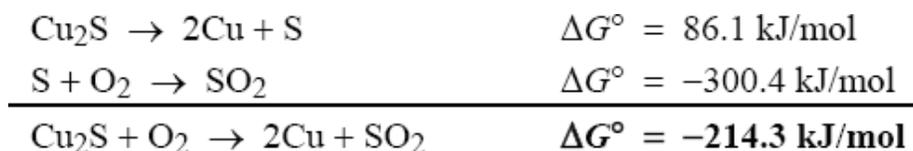
$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad \Delta S_{\text{sys}} = \frac{(4.14)(6060 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = \mathbf{91.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-(4.14)(6060 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = \mathbf{-91.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = \mathbf{0}$$

Questo è un processo all'equilibrio. Non c'è una variazione netta.

**13.46** Scaldare il minerale soltanto non è un processo percorribile. Guardando il processo accoppiato:



Poiché  $\Delta G^\circ$  è una quantità molto negativa, la reazione accoppiata è fattibile per estrarre lo zolfo.

**13.47** Per una transizione di fase,  $\Delta G = 0$ . Scriviamo:

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

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T}$$

Sostituendo  $\Delta H$  e la temperatura,  $(-78^\circ + 273^\circ)\text{K} = 195 \text{ K}$ , dà

$$\Delta S_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T} = \frac{25.2 \times 10^3 \text{ J}}{195 \text{ K}} = 129 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Questo valore di  $\Delta S_{\text{sub}}$  è per la sublimazione di 1 mole di  $\text{CO}_2$ . convertiamo il valore di  $\Delta S$  per la sublimazione di 84.8 g di  $\text{CO}_2$ .

$$84.8 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44.01 \text{ g CO}_2} \times \frac{129 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 249 \text{ J/K}$$

**13.48** Il secondo principio della termodinamica afferma che l'entropia dell'universo aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in un processo all'equilibrio. Perciò, l'entropia dell'universo è aumenta col tempo e quindi l'entropia potrebbe esser usata per determinare la direzione positiva del tempo.

**13.49** Convertiamo dapprima l'età dell'universo dagli anni ai secondi.

$$(13 \times 10^9 \text{ yr}) \times \frac{365 \text{ days}}{1 \text{ yr}} \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ day}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 4.1 \times 10^{17} \text{ s}$$

La probabilità di trovare tutte le 100 molecole nello stesso pallone è  $8 \times 10^{-31}$ . Moltiplicando per il numero di secondi dà:  $(8 \times 10^{-31})(4.1 \times 10^{17} \text{ s}) = 3 \times 10^{-13} \text{ s}$

**13.50** L'Equazione (17.10) rappresenta la variazione di energia libera standard di una reazione, e non per un particolare composto come la  $\text{CO}_2$ . La forma corretta è:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Per una data reazione, è necessario calcolare il  $\Delta G^\circ$  ed il  $\Delta H^\circ$  dai valori standard di formazione (grafite, ossigeno, e biossido di carbonio), prima di inserirli nell'equazione. Anche il  $\Delta S^\circ$  dovrebbe essere calcolato dai valori standard di entropia.  $\text{C}(\text{grafite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

**13.51** Possiamo calcolare  $\Delta S_{\text{sis}}$  dai valori standard dell'entropia nell'Appendice 2 del testo. Possiamo calcolare  $\Delta S_{\text{amb}}$  dal valore dell' $\Delta H_{\text{sis}}$  dato nel problema. Infine possiamo calcolare il  $\Delta S_{\text{univ}}$  dai valori di  $\Delta S_{\text{sis}}$  e  $\Delta S_{\text{amb}}$ .

$$\Delta S_{\text{sys}} = (2)(69.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(2)(131.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (1)(205.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] = -327 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} = \frac{-(-571.6 \times 10^3 \text{ J/mol})}{298 \text{ K}} = 1918 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = (-327 + 1918) \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 1591 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

**13.52**  $\Delta H^\circ$  è endotermico. Deve essere aggiunto calore per denaturare la proteina. La denaturazione porta a maggior disordine (un aumento nel numero di microstati). L'entità di  $\Delta S^\circ$  è piuttosto grande (1600 J/K·mol). Le proteine sono grandi molecole e perciò la denaturazione porterà ad un aumento di microstati. La temperatura alla quale il processo favorisce lo stato denaturato può essere calcolato ponendo  $\Delta G^\circ$  uguale a zero.

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

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{512 \text{ kJ/mol}}{1.60 \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}} = 320 \text{ K} = 47^\circ\text{C}$$

**13.53**  $q$ , e  $w$  non sono funzioni di stato. Ricorda che le funzioni di stato rappresentano proprietà che sono determinate esclusivamente dallo stato del sistema, indipendentemente da come quella condizione è stata raggiunta. Calore e lavoro non sono funzioni di stato perché non sono proprietà del sistema. Si manifestano soltanto durante un processo (durante una trasformazione). Perciò i loro valori dipendono dal cammino del processo e variano di conseguenza.

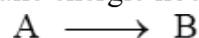
**13.54 (d)** non porterà ad un aumento di entropia del sistema. Il gas è ritornato nel suo stato originale. L'entropia del sistema non cambia perché  $S$  è una funzione di stato.

### 13.55

(a) Etichettiamo le molecole come segue:

Pentano    2-metilbutano    2,2-dimetilpropano  
A                    B                    C

Per la conversione del pentano in 2-metilbutano, possiamo calcolare la variazione di energia libera standard dalle energie libere standard di formazione.



$$\Delta G^\circ = (1)\Delta G_f^\circ(B) - (1)\Delta G_f^\circ(A)$$

$$\Delta G^\circ = (1)(-14.8 \text{ kJ/mol}) - (1)(-8.37 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -6.4 \text{ kJ/mol} = -6.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

Poi possiamo calcolare la costante di equilibrio dalla variazione di energia libera standard,  $\Delta G^\circ$ .

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-6.4 \times 10^3 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$\ln K = 2.6$$

$$K = e^{2.6}$$

$$K = 13 = \frac{[B]}{[A]}$$

per la conversione del 2-metilbutano a 2,2-dimetilpropano, possiamo seguire la stessa strategia di sopra.



$$\Delta G^\circ = (1)(-15.2 \text{ kJ/mol}) - (1)(-14.8 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -0.4 \text{ kJ/mol} = -4 \times 10^2 \text{ J/mol}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-4 \times 10^2 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$\ln K = 0.2$$

$$K = 1.2 = \frac{[C]}{[B]}$$

La costante di equilibrio per la prima conversione ci dice che nella miscela abbiamo 13 volte più moli di B rispetto ad A. Assumiamo che all'equilibrio abbiamo 1 mole di A. Nella miscela avremo quindi 13 moli di B. La costante di equilibrio per la seconda conversione ci dice che abbiamo 1.2 volte più moli di C rispetto a B. Il numero di moli di C nella miscela è  $\text{mol C} = 1.2 \times \text{mol B} = 1.2 \times 13 \text{ mol} = 16 \text{ mol}$  possiamo ora calcolare le percentuali in moli di ciascun componente. Possiamo poi calcolare la percentuale molare moltiplicandola frazione molare per 100%. Ricorda che la frazione molare è definita come: A moli di A / numero totale di moli

$$X_A = \frac{\text{moles of A}}{\text{total number of moles}}$$

$$\text{mol\% A} = \frac{1 \text{ mol}}{(1 + 13 + 16) \text{ mol}} \times 100\% = \mathbf{3\%}$$

$$\text{mol\% B} = \frac{13 \text{ mol}}{(1 + 13 + 16) \text{ mol}} \times 100\% = \mathbf{43\%}$$

Possiamo calcolare la mol% del composto C per differenza.  $\text{mol\% C} = 100\% - (3 + 43)\% = \mathbf{54\%}$  (b) Basandoci sulla percentuale molare della miscela all'equilibrio, la stabilità aumenta (da uno a C) con l'aumentare delle ramificazioni.

**13. 56 (a)** Il calore è assorbito dall'elastico e il  $\Delta H$  è positivo. Poiché si ha una contrazione spontanea  $\Delta G$  è negativo. Perché la reazione sia spontanea,  $\Delta S$  deve essere positivo che significa che la gomma diventa più

disordinata scaldandola. **(b)** Questo è coerente con quello che conosciamo circa la struttura della gomma. Le molecole di gomma diventano più disordinate (aggrovigliate, e in un gran numero di microstati) quando questa si contrae.

### 13.57

**(a)** Ciascuna molecola di CO ha due possibili orientazioni nel cristallo, CO o OC. Se non c'è una orientazione preferita allora per ogni molecola ci sono due, o  $2^1$ , possibili orientazioni. Due molecole hanno quattro o  $2^2$  scelte, e per 1 mole di CO ci sono  $2_{NA}$  scelte. Dall'Equazione (17.1) del testo:  $S = k \ln W$

$$S = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \ln 2^{6.022 \times 10^{23}}$$

$$S = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(6.022 \times 10^{23} / \text{mol}) \ln 2$$

$$S = 5.76 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

**(b)** Il fatto che l'entropia residua reale sia 4.2 J/K.mol significa che l'orientazione non è totalmente casuale.

**13.58** L'analogia è impropria. L'entropia è una misura della dispersione delle molecole fra vari livelli energetici. L'entropia della stanza è la stessa che sia ordinata o no.

**13.59** Usiamo i dati nell'Appendice 2 del testo per calcolare  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_f^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(g)] - \Delta H_f^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(l)]$$

$$\Delta H^\circ = 82.93 \text{ kJ/mol} - 49.04 \text{ kJ/mol} = 33.89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(g)] - S^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(l)]$$

$$\Delta S^\circ = 269.2 \text{ J/K}\cdot\text{mol} - 172.8 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 96.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Possiamo ora calcolare  $\Delta G^\circ$  a 298 K.

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

$$\Delta G^\circ = 33.89 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(96.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$\Delta G^\circ = 5.2 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta H^\circ$  è positivo perché questo è un processo endotermico. Ci aspettiamo anche che  $\Delta S^\circ$  sia positivo perché è una transizione di fase liquido  $\rightarrow$  vapore.  $\Delta G^\circ$  è positivo siamo ad una temperatura che è sotto il punto di ebollizione del benzene (80.1°C).