Soluzione preliminare del problema 6

Problema 6) Legami nel dibenzile
Presentiamo due soluzioni, la prima proposta da Luca Zucchini, la seconda da Riccardo Laterza.

1^ soluzione:
Riassumiamo tutti i dati a disposizione:
$\Delta H°_{f\,CO_2(g)} = -393.5$ kJ mol^{-1}
$\Delta H°_{f\,H_2O(l)} = -285.8$ kJ mol^{-1}
$C_7H_{8(g)} \Rightarrow C_6H_5CH_2{}^*{}_{(g)} + H^*$ $\quad \Delta H°_d = 378.4$ kJ mol^{-1}
$C_7H_{8(l)} + 9\,O_2 \Rightarrow 7\,CO_2 + 4\,H_2O$ $\quad \Delta H°_c = -3910.2$ kJ mol^{-1}
$C_7H_{8(l)} \Rightarrow C_7H_{8(g)}$ $\quad \Delta H°_{vap} = 38$ kJ mol^{-1}
$H_2 \Rightarrow 2H^*$ $\quad \Delta H°_{at} = 436$ kJ mol^{-1}

a.(i) Dall'equazione di combustione abbiamo che:
$\Delta H°_c = 4\,\Delta H°_{f\,H_2O(l)} + 7\,\Delta H°_{f\,CO_2(g)} - 9\,\Delta H°_{f\,O_2(g)} - \Delta H°_{f\,C_7H_8(l)}$
$-3910.2 = 4\,(-285.8) + 7\,(-393.5) - 9\,(0) - \Delta H°_{f\,C_7H_8(l)}$
Da cui $\Delta H°_{f\,C_7H_8(l)} = 12.5$ kJ mol^{-1}

a.(ii) Dalla reazione pirolitica abbiamo che
$\Delta H°_{d\ C_7H_8(g)} = \frac{1}{2}\,\Delta H°_{at\,H_2} + \Delta H°_{f\,C_6H_5CH_2{}^*(g)} - \Delta H°_{f\,C_7H_8(g)}$
$378.4 = \frac{1}{2}\,(436) + \Delta H°_{f\,C_6H_5CH_2{}^*(g)} - (12.5 + 38)$
$\Delta H°_{f\,C_6H_5CH_2{}^*\,(g)} = 210.9$ kJ mol^{-1}

b.(i) Sapendo che $\Delta S°_{vap}$toluene = 99 J mol^{-1} K^{-1}
Dalla relazione $\Delta G°_{vap} = \Delta H°_{vap} - T\Delta S°_{vap}$ otteniamo $38 - 298\,(0{,}099) = 8{,}498$ kJ mol^{-1}
b.(ii) $\Delta G°_{vap} = -RT\,\ln K_{eq}$ ma K_{eq} per la nostra reazione corrisponde alla pressione del toluene gassoso, e quindi alla sua tensione di vapore.
$\ln K_{eq} = -\Delta G°_{vap}/RT$ $\quad K_{eq} = P = 0.0324$ atm. Quindi il toluene a 25 °C è un liquido.
b.(iii) Alla T_{eb} avviene il passaggio di stato, liquido e vapore sono in equilibrio ($\Delta G°_{vap} = 0$)
$\Delta G°_{vap} = \Delta H°_{vap} - T_{eb}\,\Delta S°_{vap} = 0$ $\quad T_{eb}\Delta S°_{vap} = \Delta H°_{vap}$ $\quad T_{eb} = \Delta H°_{vap} / \Delta S°_{vap}$
$T_{eb} = 38 / 0{,}099 = 383{,}8$ K $\quad T_{eb} = 384$ K $= 111$ °C

c) Data la reazione $(C_6H_5CH_2)_{2(g)} \Rightarrow 2\,C_6H_5CH_2{}^*{}_{(g)}$
$\Delta H°_{d\ dibenzile(g)} = 2\,\Delta H°_{f\,C_6H_5CH_2{}^*\,(g)} - \Delta H°_{f\,dibenzile(g)}$
$\Delta H°_{d\ dibenzile(g)} = 2(210.9) - 143.9 = 277.9$ kJ mol^{-1}

Soluzione proposta da
Luca Zucchini
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

2^ soluzione

a) $C_7H_{8\,(l)} + 9\ O_{2\,(g)} \rightarrow 7\ CO_{2\,(g)} + 4\ H_2O_{(l)}$

i) Usando la legge di Hess

$7\ C_{(s)} + 7\ O_{2\,(g)} \rightarrow 7\ CO_{2\,(g)}$	$\Delta H° = 7\ \Delta_fH° = -\ 2754.5$ kJ
$4\ H_{2\,(g)} + 2\ O_{2\,(g)} \rightarrow 4\ H_2O_{(l)}$	$\Delta H° = 2\ \Delta_fH° = -\ 1143.2$ kJ
$7\ CO_{2\,(g)} + 4\ H_2O_{(l)} \rightarrow C_7H_{8\,(l)} + 9\ O_{2\,(g)}$	$\Delta H° = -\ \Delta_cH° = \quad 3910.2$ kJ
$7\ C_{(s)} + 4\ H_{2\,(g)} \rightarrow C_7H_{8\,(l)}$	$\Delta_fH° = \quad 12.5$ kJ mol^{-1}

ii) Usando la legge di Hess

$7\ C_{(s)} + 7/2\ H_{2\,(g)} \rightarrow C_7H_{8\,(l)}$	$\Delta H° = \Delta_fH° = \quad 12.5$ kJ
$C_7H_{8\,(l)} \rightarrow C_7H_{8\,(g)}$	$\Delta H° = \Delta_{vap}H° = \quad 38.0$ kJ
$C_7H_{8\,(g)} \rightarrow C_7H_7{\cdot}_{(g)} + H{\cdot}_{(g)}$	$\Delta H° = \Delta_{b.\,d.}H° = \quad 378.4$ kJ
$H{\cdot}_{(g)} \rightarrow ½\ H_{2\,(g)}$	$\Delta H° = -½\ \Delta_{at}H° = -\ 218.0$ kJ
$7\ C_{(s)} + 7/2\ H_{2\,(g)} \rightarrow C_7H_7{\cdot}_{(g)}$	$\Delta_fH° = \quad 210.9$ kJ mol^{-1}

b) i) $\Delta_{vap}G° = \Delta_{vap}H° - T \cdot \Delta_{vap}S° = 3.80{\cdot}10^4$ J mol^{-1} $- 298$ K $\cdot\ 99.0$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8498$ J

ii) liquido in condizioni standard

iii) durante il passaggio di stato $\Delta G° = 0$
per cui $0 = \Delta_{vap}H° - T_{eb} \cdot \Delta_{vap}S°$
e quindi $T_{eb} = \Delta_{vap}H° / \Delta_{vap}S° = 3.80{\cdot}10^4$ J mol^{-1} / 99.0 J K^{-1} mol^{-1} $= 384$ K $= 111$ °C

c) Usando la legge di Hess

$C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_{5\,(g)} \rightarrow 14\ C_{(s)} + 7\ H_{2\,(g)}$	$\Delta H° = -\ \Delta_fH° = -\ \quad 143.9$ kJ
$14\ C_{(s)} + 7\ H_{2\,(g)} \rightarrow 2\ C_7H_7{\cdot}_{(g)}$	$\Delta H° = 2\ \Delta_fH° = \quad 421.8$ kJ
$C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_{5\,(g)} \rightarrow 2\ C_7H_7{\cdot}_{(g)}$	$\Delta_{b.d.}H° = \quad 277.9$ kJ mol^{-1}

Soluzione proposta da
Vincenzo Laterza
Allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte