

I principio della termodinamica

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali

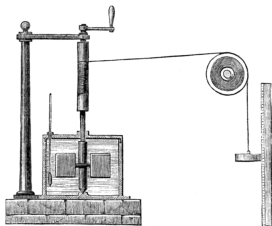
- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Trasformazioni in sistemi chiusi e adiabatici

esperimenti di Joule

- Lo stato termodinamico del sistema è influenzato compiendo lavoro su di esso (non consideriamo campi di forza esterni)
 - moto delle pareti (espansione/compressione)
- Stessa quantità di lavoro provoca il medesimo cambio di stato
 - stesso aumento di temperatura
 - indipendentemente dalla natura del lavoro



apparato originale dell'esperimento di Joule

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Trasformazioni in sistemi chiusi e adiabatici

esperimenti di Joule: risultati per 1g di acqua

- **Moto turbolento dell'acqua** (esperimento originale, più accurato):
 - $\Delta T = 1^\circ\text{C} \implies w = 4.16\text{J}$
- **Passaggio di corrente elettrica** (effetto Joule):
 - $\Delta T = 1^\circ\text{C} \implies w = 4.51\text{J}$
- **Compressione di un gas**:
 - $\Delta T = 1^\circ\text{C} \implies w = 4.28\text{J}$
- **Attrito tra due blocchi di ferro**:
 - $\Delta T = 1^\circ\text{C} \implies w = 4.17\text{J}$
- In tutti i casi: **sistema chiuso e adiabatico con pareti mobili**
(differente per ogni esperimento)

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Trasformazioni in sistemi chiusi e adiabatici

conseguenze degli esperimenti di Joule

- **Energia interna, U** : funzione dello stato termodinamico del sistema:

$$U = U(p, T, x_1, x_2, \dots)$$

- Per un processo **adiabatico** in un sistema chiuso, tra gli stati A (iniziale) e B (finale):

$$w = U_B - U_A$$

- $[U] = J$
- energia cinetica e potenziale del sistema **costanti** (nessun moto di bulk)

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Trasformazioni in sistemi chiusi e adiabatici

I principio della termodinamica

Il lavoro fatto **su un sistema** in un processo **adiabatico**, che non coinvolge cambi dell'energia cinetica e potenziale del sistema, è eguale all'aumento di una quantità U , **energia interna**, che è una funzione dello stato termodinamico del sistema

- U : **funzione di stato**

I principio della termodinamica (altra formulazione)

L'energia interna di un sistema **isolato** è costante

- principio di **conservazione dell'energia**

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Calore e lavoro

- Lo **stesso cambiamento di stato** del sistema può essere ottenuto attraverso **contatto termico** con un corpo a T maggiore
 - **senza** coinvolgimento di **lavoro**

calore, q

- **Meccanismo** di trasferimento di energia tra corpi, **diverso** dal lavoro
- **Quantità** di calore trasferita: lavoro necessario a determinare la stessa variazione di stato (**equivalente meccanico**)
 - $4.186\text{J} \implies \text{H}_2\text{O}(1\text{g}, 1\text{atm}, 14.5^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1\text{g}, 1\text{atm}, 15.5^\circ\text{C})$
 - $4.186\text{J} = 1 \text{ caloria}$ (esattamente)
 - calore e lavoro sono due **meccanismi** di trasferimento di energia

$$q = q_{\text{sistema}} = -q_{\text{ambiente}} = U_B - U_A$$

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Calore e lavoro

termostati

- **heat bath**: sistema massivo agente da riserva di energia termica nei processi di **trasferimento di calore**
 - T costante (grandi masse)
 - $w = 0$ (volume costante, e.g. acqua alla temperatura di max. ρ_w)
- Processo $A \longrightarrow B$ per un sistema X che scambia q e w con l'ambiente:
 - q scambiato con un **termostato**
 - sistema + termostato \longrightarrow sistema **adiabatico**

$$w = \underbrace{(U_B - U_A)}_X + \underbrace{(U'_B - U'_A)}_{\text{termostato}} \implies U_B - U_A = q + w$$

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Calore e lavoro

La somma algebrica di w e q per un processo $A \rightarrow B$ è eguale al cambiamento di una **funzione di stato**, U , ed è **indipendente** dal cammino percorso

I principio della termodinamica

$$U_B - U_A = q + w$$

convenzione sui segni

- q e w sono quantità con **segno**:
 - $q > 0$: calore **entra** nel sistema
 - $q < 0$: calore **esce** dal sistema
 - $w > 0$: lavoro fatto **sul** sistema
 - $w < 0$: lavoro fatto **dal** sistema

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Funzioni di stato termodinamiche

funzioni di stato

- Proprietà **macroscopiche** di un sistema che dipendono solo dal suo **stato termodinamico**
 - pressione (p), massa (m), volume (V), temperatura (T), energia interna (U), ...
- La loro variazione, ΔX , dipende solo dagli stati iniziale (A) e finale (B)
 - sono **differenziali esatti**
- q e w **non sono** funzioni di stato
 - **dipendono** dal processo $A \rightarrow B$
 - **non sono** differenziali esatti

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Stati di equilibrio e reversibilità

stato di equilibrio di un sistema

- Le funzioni di stato termodinamico hanno valori **definiti**
 - le stesse in ogni porzione del sistema
 - non variano nel tempo

processi reversibili e irreversibili

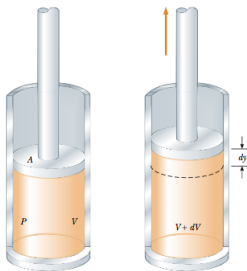
- Processi **irreversibili**:
 - **spontanei** in un sistema **chiuso e adiabatico**
 - non **completamente** invertibili
- Processi **reversibili (quasi-statici)**:
 - **completamente** invertibili
 - variabili termodinamiche hanno **sempre** valori definiti
 - successione infinita di stati di equilibrio (utile idealizzazione)

Stati di equilibrio e reversibilità

Espansione isoterma di un gas perfetto

processo: $A = (p_i, V_i) \rightarrow B = (p_f, V_f), V_f = 2V_i$

- Sistema cilindro-pistone in contatto termico con un termostato alla temperatura T
- pareti laterali perfettamente adiabatiche, pistone senza attrito



sistema cilindro-pistone

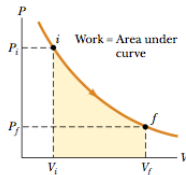


diagramma p-V del processo

Stati di equilibrio e reversibilità

Espansione isoterma di un gas perfetto

espansione isoterma irreversibile

- **Operativamente:**
 - Il pistone è alzato rapidamente da V_i a $V_f = 2V_i$
 - Si attende il raggiungimento dell'equilibrio termico a V_f
- **Durante il processo:**
 - gas in regime **turbolento**
 - porzioni diverse del sistema hanno diverse T e p
 - T e p non sono definite
 - stati di non equilibrio
 - la trasformazione **non può essere** rappresentata in un diagramma p-V
 - con una linea continua

Stati di equilibrio e reversibilità

Espansione isoterma di un gas perfetto

espansione isoterma reversibile

- **Operativamente:**
 - Il pistone è alzato **molto lentamente** da V_i a $V_f = 2V_i$
 - In ogni stadio $p_{ex} = p_{gas} - \Delta p$; $\Delta p \rightarrow 0$
 - Assenza di attrito tra pistone e cilindro
- **Durante il processo:**
 - il sistema si trova sempre in uno stato termodinamico definito
 - successione continua di stati di equilibrio
 - T e p sono sempre definite
 - il processo è rappresentato in un diagramma p-V con una linea continua
 - La trasformazione può essere **completamente invertita**
 - $p_{ex} \rightarrow p_{ex} + \Delta p$; $\Delta p \rightarrow 0$
- La reversibilità **può essere ottenuta** sperimentalmente
 - caso limite di processi reali

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Espressione della prima legge per un processo infinitesimo

processi infinitesimi

- Forma differenziale:

$$dU = dq + dw$$

- dU è un **differenziale esatto** nelle variabili di stato
 - **incremento/decremento** infinitesimo della funzione di stato U
- $\int_A^B dU = U_B - U_A$
- $\int_A^B dU + \int_B^C dU = (U_B - U_A) + (U_C - U_B) = U_C - U_A = \int_A^C dU$
- $\oint dU = 0$

Energia interna e la prima legge della termodinamica

Espressione della prima legge per un processo infinitesimo

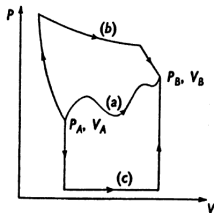
processi infinitesimi

- q e w dipendono dal processo specifico
 - non sono differenziali esatti (**quantità** infinitesime)

- $q = \int_A^B dq \neq q_B - q_A$

- $w = \int_A^B dw \neq w_B - w_A$

- $\oint dq \neq 0$; $\oint dw \neq 0$



w : area sotto le curve; $q = \Delta U - w$

- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore**
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali

Lavoro e calore

Lavoro

la natura del lavoro

- Per processi in assenza di attrito:

$$dw = \sum_i y_i dx_i$$

- y_i : forza generalizzata
- dx_i : spostamento generalizzato
- per processi **quasi statici** (altrimenti ambiguità delle y_i)
- Tutte le forme di lavoro sono **intercambiabili**
- Per sistemi chimici il termine più importante è il **lavoro pV**
 - associato al **cambiamento di volume**
 - escludendo le celle galvaniche

Lavoro e calore

Lavoro

esempi di lavoro sul sistema

- lavoro pV : $dw = -pdV$
 - p : pressione esterna
- aumento di superficie: $dw = \gamma dA$
 - γ : tensione superficiale
- lavoro elettrico (cella galvanica): $dw = -EdQ$
 - E : differenza di potenziale

Table 2A.1 Varieties of work*

Type of work	dw	Comments	Units [†]
Expansion	$-p_{\text{ext}}dV$	p_{ext} is the external pressure dV is the change in volume	Pa m^3
Surface expansion	$\gamma d\sigma$	γ is the surface tension $d\sigma$ is the change in area	$\text{N m}^{-1} \text{m}^2$
Extension	$f dl$	f is the tension dl is the change in length	N m
Electrical	ϕdQ	ϕ is the electric potential dQ is the change in charge	V C
	$Q d\phi$	$d\phi$ is the potential difference Q is the charge transferred	V C

* In general, the work done on a system can be expressed in the form $dw = -|F|dz$, where $|F|$ is the magnitude of a 'generalized force' and dz is a 'generalized displacement'.

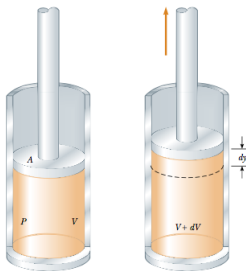
[†] For work in joules (J). Note that $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$ and $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$.

Lavoro e calore

Lavoro

lavoro di volume di un fluido (lavoro pV)

- Lavoro infinitesimo contro $p_{ex} = p$: $dw = -p \times A \times dy = -pdV$
- Per un processo finito (reversibile): $w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV$
 - area sotto la curva $p = p(V)$



sistema cilindro-pistone

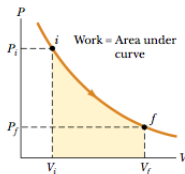


diagramma p-V del processo

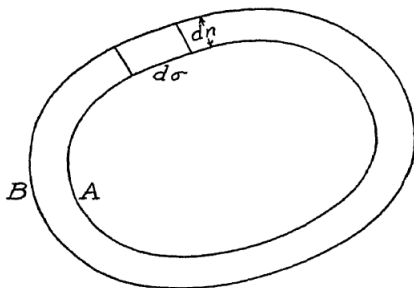
Lavoro e calore

Lavoro

lavoro di volume di un fluido (lavoro pV)

- Indipendente dalla forma del contenitore:

- $dw = -p \int d\sigma dn = -pdV$
- $dV = \int d\sigma dn$



A: posizione iniziale delle pareti; B: posizione finale

Lavoro e calore

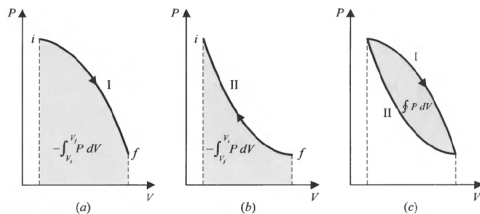
Lavoro

lavoro pV in un processo ciclico

- w non è un differenziale esatto: $\oint dw \neq 0$ in generale

$$\oint dw = - \oint p dV = - \int_I p dV - \int_{II} p dV$$

- area tra le curve I e II



lavoro pV in un processo ciclico

Lavoro e calore

Esempio

Una reazione chimica viene fatta avvenire in un bulbo a cui è attaccato un capillare la cui sezione ha un'area di 2.50 mm^2 . Il tubo è aperto all'atmosfera ($p = 101325 \text{ Pa}$) e durante la reazione il livello del fluido di reazione aumenta di 2.40 cm . Calcola il lavoro fatto dal sistema ove avviene la reazione

- Processo a p costante: $w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -p\Delta V$
- $w = -101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times (2.50 \times 10^{-6} \text{m}^2 \times 2.40 \times 10^{-2} \text{m}) = -6.0795 \times 10^{-3} \text{J}$
- Lavoro fatto **dal** sistema: $w = 6.0795 \times 10^{-3} \text{J}$

Lavoro e calore

Esempio

Dell'acqua al punto di ebollizione è mantenuta in un cilindro in cui si muove un pistone senza attrito. L'equilibrio liquido-vapore è stabilito quando la pressione esterna è di 1 atm (101325 Pa). Se la pressione esterna è ridotta di una quantità infinitesima allo scopo di avere una espansione reversibile e il pistone percorre un volume di 2.00 dm^3 , calcola il lavoro fatto dal sistema.

- Processo a p costante: $w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -p\Delta V$
- $w = -101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 2.00 \times 10^{-3} \text{m}^3 = -202.65 \text{J}$
- Lavoro fatto **dal** sistema: $w = 202.65 \text{J}$

Lavoro e calore

Processi a volume e pressione costanti

- In presenza di **solo** lavoro pV:

$$dU = dq - pdV$$

processi isocori

- Per un processo a **volume costante**: $dU = dq_V$

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B dq_V = q_V$$

- q_V dipende solo dagli stati A e B

Lavoro e calore

Processi a volume e pressione costanti

- Per processi a **pressione costante**: $dq_p = dU + p dV$
 - solo lavoro pV
 - q_p dipende solo dagli stati A e B

entalpia, H

- $H = U + pV$

$$\begin{aligned}
 q_p &= \int_A^B dq_p = \int_A^B dU + p \int_A^B dV = (U_B + pV_B) - (U_A + pV_A) \\
 &= H_B - H_A = \Delta H
 \end{aligned}$$

- funzione di stato estensiva (come U)
- $\Delta H > 0$ **processi endotermici**
- $\Delta H < 0$ **processi esotermici**

Processi a volume e pressione costanti

Capacità termica

- **Capacità termica:** rapporto tra il calore (q) somministrato a un corpo e la sua variazione di temperatura (ΔT): $C = \frac{q}{\Delta T}$
- In termini differenziali: $C = \frac{dq}{dT}$
 $C = \text{JK}^{-1}$ o $\text{J}^\circ\text{C}^{-1}$
 - dipende da: tipo di sostanza, T , tipo di processo (isocoro, isobaro, ...)
 - proprietà **estensiva**
- **capacità termica specifica:** $c = \frac{C}{m}$
 - $[c] = \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ o $\text{Jg}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$
 - $q = \int_A^B dq = \int_A^B mcdT \simeq mc(T_B - T_A)$
 - proprietà **intensiva**
- **capacità termica molare:** $C_m = \frac{C}{n}$
 - per mole di sostanza
 - proprietà **intensiva**

Processi a volume e pressione costanti

Capacità termiche

Capacità termica a volume costante

- q è somministrato a volume costante, $q = q_V$
- $C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
 - solo lavoro pV
- Per una mole di sostanza:

$$q_{V,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = \Delta U_m$$

- $C_{V,m}$: capacità termica molare
- se $C_{V,m}$ costante nell'intervallo (T_1, T_2) : $\Delta U_m = C_{V,m}(T_2 - T_1)$

Processi a volume e pressione costanti

Capacità termiche

Capacità termica a pressione costante

- q è somministrato a pressione costante, $q = q_p$
- $C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
 - solo lavoro pV
- Per una mole di sostanza:

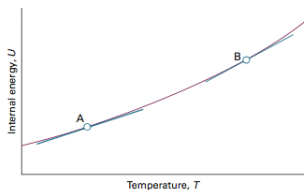
$$q_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \Delta H_m$$

- $C_{p,m}$: capacità termica molare
- se $C_{p,m}$ costante nell' intervallo (T_1, T_2) : $\Delta H_m = C_{p,m}(T_2 - T_1)$

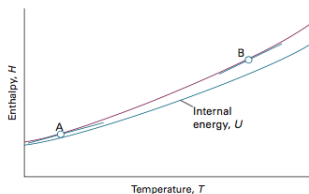
Processi a volume e pressione costanti

Capacità termiche

- Per liquidi e solidi, $\Delta H_m \sim \Delta U_m \implies C_{p,m} \simeq C_{V,m}$
- Per gas (supposti ideali):
 - $H_m = U_m + pV_m = U_m + RT$
 - $C_{p,m} = C_{V,m} + R$
- $C_{p,m}$ e $C_{V,m}$ possono essere molto differenti



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica**
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali

Termochimica

Variazioni entalpiche che accompagnano le reazioni chimiche

grado di avanzamento di una reazione (ξ)

- Data $aA + bB + \dots \rightarrow \dots + yY + zZ$:
- **grado di avanzamento** di una reazione: $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$
 - ν_i , coefficienti stechiometrici **con segno** (+ prodotti, - reagenti).
- Indipendente dall'indice i :

$$\xi = \frac{\Delta n_Y}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_Z}{\nu_Z} = \dots = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \dots$$

- quantità strettamente positiva
- $[\xi] = \text{mol}$

Termochimica

grado di avanzamento di una reazione

esempio

- Quando 10 moli di N_2 e 20 moli di H_2 sono poste a reagire in un convertitore catalitico, vengono prodotte 5 moli di NH_3 . Calcola l'ammontare di N_2 e H_2 rimaste e il grado di avanzamento della reazione:

① sulla base della equazione stechiometrica $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

② sulla base della equazione stechiometrica $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3$

Termochimica

grado di avanzamento di una reazione

soluzione

	moli N ₂	moli H ₂	moli NH ₃
Inizio	10	20	–
Fine	7.5	12.5	5

$$\textcircled{1} \nu_{H_2} = -3; \nu_{N_2} = -1; \nu_{NH_3} = 2 \implies \xi = \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{(7.5-10)\text{mol}}{(-1)} = 2.5 \text{ mol}$$

$$\textcircled{2} \nu_{H_2} = -\frac{3}{2}; \nu_{N_2} = -\frac{1}{2}; \nu_{NH_3} = 1 \implies \xi = \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{(7.5-10)\text{mol}}{(-\frac{1}{2})} = 5 \text{ mol}$$

Termochimica

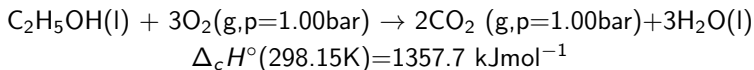
cambi entalpici e stati standard

termochimica

Studia gli effetti termici legati ai processi chimici (reazioni, formazione di soluzioni, ecc) e a variazioni di stato di aggregazione (transizioni di fase)

- ΔH per $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ dipende da:
 - **temperatura** della reazione
 - **pressione** di reagenti e prodotti
 - **stato** (solido, liquido, gas) di reagenti e prodotti
 - **concentrazione** (se in soluzione)
 - devono essere **tutti** specificati

reazione di combustione



Termochimica

cambi entalpici standard e stati standard

stato standard

- sostanza **pura** alla p di 1.00 bar
 - più complicato per gas
 - alla T di interesse (di solito 25.00 °C)
- Per specie in soluzione è la concentrazione 1m:
 - $\text{H}^+(\text{aq},1\text{m}) + \text{OH}^-(\text{aq},1\text{m}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

cambi entalpici standard (ΔH°)

ΔH associata ad un processo nel quale le specie iniziali e finali si trovano nei loro **stati standard**

- Contiene contributi dovuti al mescolamento/separazione di reagenti/prodotti (trascurabili)

Termochimica

cambi entalpici e stati standard

cambi entalpici standard (ΔH°)

Table 2C.2 Enthalpies of transition

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{tr}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{mix}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{sol}H$
Hydration	$X^+(g) \rightarrow X^+(aq)$	$\Delta_{hyd}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{at}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{ion}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{eg}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	Δ_rH
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $H_2O(l, g)$	Δ_cH
Formation	Elements \rightarrow compound	Δ_fH
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^\ddagger H$

* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to ΔH , as in ΔH_{tr} .

Termochimica

Misura dei cambi entalpici

calorimetria diretta

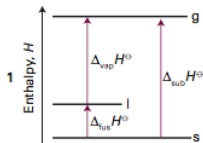
- Si fa avvenire la reazione in un **calorimetro**
 - per reazioni che vanno a **completezza**
 - **senza** reazioni secondarie
 - **neutralizzazione**: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - **combustione**: composti organici in **eccesso** di O_2 :
 - $\text{C} \longrightarrow \text{CO}_2$
 - $\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{N} \longrightarrow \text{N}_2$

Termochimica

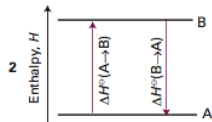
Misura dei cambi entalpici

calorimetria indiretta

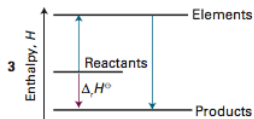
- **legge di Hess**: è possibile scrivere equazioni stechiometriche insieme a cambi entalpici e trattarle come equazioni matematiche, ottenendo risultati termodinamicamente validi
 - dH è un differenziale esatto (funzione di stato)



transizione di fase



reazione diretta e inversa



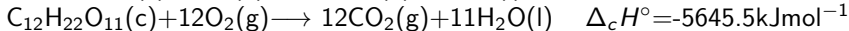
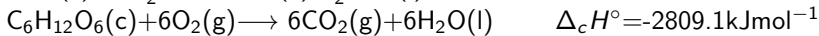
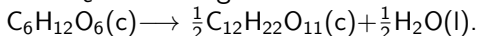
$\Delta_r H$ da entalpie di formazione

Termochimica

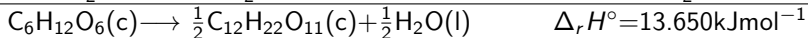
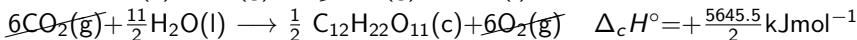
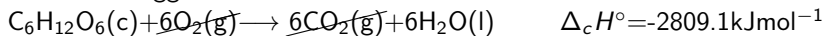
Misura dei cambi entalpici

legge di Hess

- Dal $\Delta_c H$ delle seguenti reazioni calcola $\Delta_r H^\circ$ per la reazione



- Usando la legge di Hess:



Termochimica

Misura dei cambi entalpici

variazione della costante di equilibrio con la temperatura

- Si basa sull'equazione:

$$\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

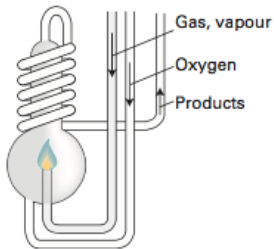
- Plot di $\ln K$ vs $\frac{1}{T}$
- Non applicabile a reazioni che vanno a completezza
- Non applicabile in presenza di reazioni secondarie

Termochimica

Calorimetri

calorimetro a fiamma

- Calorimetro adiabatico a **pressione costante** (immerso in un bagno d'acqua)
- Calore sviluppato aumenta la T dell'acqua del calorimetro
- $q_p = \Delta_c H$



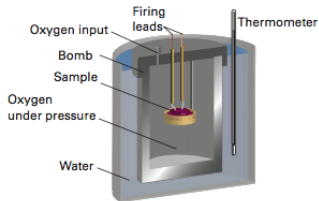
calorimetro a fiamma

Termochimica

Calorimetri

calorimetro a bomba di Mahler

- Calorimetro adiabatico a **volume costante**
- Calore sviluppato aumenta la T dell'acqua del calorimetro
- $q_V = \Delta_c U$



calorimetro a bomba di Mahler



Termochimica

Calorimetro a bomba di Mahler

Tutti gli esperimenti di calorimetria vengono condotti in **due stadi**

I stadio: determinazione della capacità termica del calorimetro

- Si fa avvenire una reazione di noto ΔU o ΔH (**taratura**):

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 7\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_c U^\circ = -3226 \text{ kJmol}^{-1}$$
- $C_V = C_V(\text{prod.} + \text{cal.}) \simeq C_V(\text{cal.})$
- $q_V = \Delta_c U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \simeq C_V(T_f - T_i) \implies C_V = \frac{q_V}{T_f - T_i}$

II stadio: determinazione di $\Delta_c U$ o $\Delta_c H$ incognito

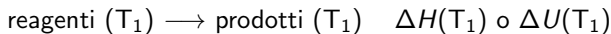
- $q_V = C_V(T_f - T_i)$

Termochimica

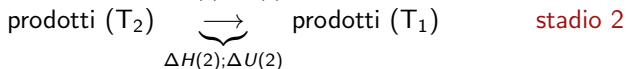
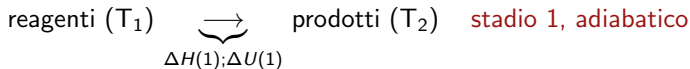
Calorimetro a bomba di Mahler

determinazione di $\Delta_c U$ o $\Delta_c H$ incognito

- ΔU o ΔH riferiti a una data T :



- Usando la legge di Hess:



- $$\Delta H(\text{T}_1) = \underbrace{\Delta H(1)}_{=0} + \Delta H(2) = \Delta H(2)$$

- determinazione di $C_V(\text{cal.})$ con la reazione di taratura
- determinazione di ΔT nello stadio adiabatico
- determinazione del calore di reazione

Termochimica

Entalpie standard di combustione

valori di $\Delta_f H^\ominus$ e $\Delta_c H^\ominus$ per alcuni composti organici

Table 2C.4* Standard enthalpies of formation ($\Delta_f H^\ominus$) and combustion ($\Delta_c H^\ominus$) of organic compounds at 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0	-3268
Ethane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.7	-1560
Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	-890
Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.7	-721

* More values are given in the *Resource section*.

Termochimica

Relazioni tra ΔH e ΔU

- Calorimetri che operano a V costante misurano ΔU
- Calorimetri che operano a p costante misurano ΔH
- $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$
 - $\Delta(pV) = p\Delta V$ (p costante)
 - $\Delta(pV) \ll \Delta U$ (solidi e liquidi)
- $\Delta H \simeq \Delta U$ (solidi e liquidi)
- $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ (quando gas sono coinvolti)
 - Δn : variazione del nr. di moli di gas

Termochimica

Relazioni tra ΔH e ΔU

esempio: termine $\Delta(pV)$ per liquidi o solidi

- Posto $p=1\text{bar}$, $V \sim 1\text{dm}^3$, $\Delta V \sim 1\%$
- $\Delta(pV) = 1.0 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.01 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = 1.0 \text{Jmol}^{-1}$
- Tipiche ΔH sono dell'ordine dei kJ/mol.

esempio

- Per la reazione di combustione dell'etanolo:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
 l'ammontare di calore prodotto in una bomba calorimetrica è 1364.47kJ/mol a 25.00°C . Determina $\Delta_c H$ per la reazione.
- $\Delta n = -1 \implies \Delta_c H = \Delta_c U - RT = 1366.95\text{kJ/mol}$
 - differenza significativa tra $\Delta_c H$ e $\Delta_c U$

Termochimica

Dipendenza dalla T delle entalpie di reazione

- ΔH sono tabulati a $T=25.00^\circ\text{C}$
- Per una data T:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_p &= \left[\left(\frac{\partial H(\text{prod})}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H(\text{react})}{\partial T}\right)_p\right] \\ &= C_p(\text{prod}) - C_p(\text{react}) = \Delta C_p \end{aligned}$$

- $\left(\frac{\partial\Delta U}{\partial T}\right)_p = \Delta C_v$
- Per **piccoli** ΔT :
 - $\Delta C_p \simeq \text{costante}$
 - $\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta C_p(T_2 - T_1)$

Termochimica

Dipendenza dalla T delle entalpie di reazione

- Per **grandi** ΔT :

$$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2} \implies \Delta C_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}:$$

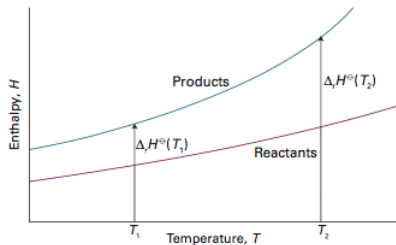
$$\begin{aligned} \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \\ &= \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad - \Delta c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}$$

- per ogni sostanza, a , b , c ottenuti da best-fit su valori di C_p vs T

Termochimica

Dipendenza dalla T delle entalpie di reazione

- $\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_{p,m}(j)$ (legge di Kirchoff)



dipendenza dalla T di $\Delta_r H$

Table 2B.1* Temperature variation of molar heat capacities, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{K}^{-1})$	$c/(10^5 \text{K}^2)$
C(s, graphite)	16.86	4.77	-8.54
CO ₂ (g)	44.22	8.79	-8.62
H ₂ O(l)	75.29	0	0
N ₂ (g)	28.58	3.77	-0.50

* More values are given in the Resource section.

parametri a , b , c per alcune sostanze

Termochimica

Dipendenza dalla T delle entalpie di reazione

esempio

- Considera la reazione in fase gassosa: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$. Uno studio in bomba calorimetrica di questa reazione a $T = 25.00^\circ\text{C}$ porta ad un valore di $\Delta H^\circ = -565.98\text{kJ}$. Calcola ΔH° per questa reazione a 2000K . I valori delle costanti a , b e c per i reagenti e prodotti sono:
 - **CO:** $a = 28.41\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $b = 4.10 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$;
 $c = -4.6 \times 10^4\text{JKmol}^{-1}$
 - **O₂:** $a = 29.96\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $b = 4.18 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$;
 $c = -1.67 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$
 - **CO₂:** $a = 44.22\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $b = 8.79 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$;
 $c = -8.62 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$
- Si ottiene $\Delta a = 1.66\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\Delta b = 5.2 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta c = -14.65 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$
- $\Delta H(2000\text{K}) = -560.155\text{kJ}$

Termochimica

Entalpie di formazione

entalpie molari standard di formazione di un composto ($\Delta_f H^\circ$)

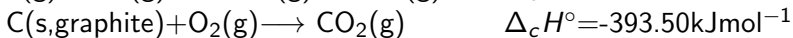
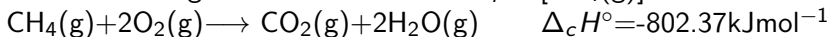
- ΔH per la reazione di **formazione** del composto nel suo **stato standard** a partire dagli elementi nei rispettivi **stati di riferimento**
- **stato standard** di una sostanza: sostanza **pura** alla p di 1.00 bar
 - più complicato per gas e specie in soluzione (vide infra)
 - alla T di interesse (di solito 25.00 °C)
- **stato di riferimento** degli elementi: forma **più stabile** alla p di 1.00 bar
 - eccetto P (fosforo bianco, forma più riproducibile, non la più stabile)
 - $\Delta_f H^\circ = 0$ (es. $C(s, \text{graphite}) \rightarrow C(s, \text{graphite})$)
- $\Delta_f H^\circ [CH_4, (g)]$: ΔH della reazione $C(s, \text{graphite}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$
- $\Delta_f H^\circ$ di composti organici da **reazioni di combustione** (legge di Hess)

Termochimica

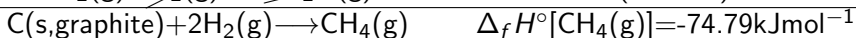
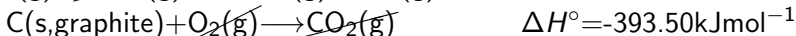
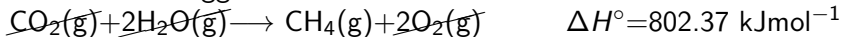
Entalpie di formazione

esempio

- Dai ΔH delle seguenti reazioni calcola $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})]$.



- Usando la legge di Hess:



Termochimica

Entalpie di formazione convenzionali degli ioni

- Sperimentalmente non si possono determinare proprietà individuali degli ioni
 - cationi e anioni sempre presenti in soluzione
- Per HCl $\Delta_f H^\circ[\text{HCl}(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1.0\text{bar}] = -167.15 \text{ kJmol}^{-1}$
- **Convenzione:** $\Delta_f H^\circ[\text{H}^+(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] = 0.00 \text{ kJmol}^{-1}$
 - $\implies \Delta_f H^\circ[\text{Cl}^-(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] = -167.15 \text{ kJmol}^{-1}$
 - entalpie di formazione standard **convenzionali**

esempio: determinazione di $\Delta_f H^\circ[\text{Na}^+(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}]$

- Dal valore di $\Delta_f H^\circ[\text{NaCl}(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] = -407.27 \text{ kJmol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ[\text{Na}^+(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] = \Delta_f H^\circ[\text{NaCl}(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] - \Delta_f H^\circ[\text{Cl}^-(\text{aq}) \text{ 1m, } p=1\text{bar}] = -240.12 \text{ kJmol}^{-1}$

Termochimica

Entalpie di formazione standard

valori di $\Delta_f H^\ominus$ per composti inorganici e organici

Table 2C.4* Standard enthalpies of formation ($\Delta_f H^\ominus$) and combustion ($\Delta_c H^\ominus$) of organic compounds at 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0	-3268
Ethane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.7	-1560
Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	-890
Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.7	-721

* More values are given in the *Resource section*.

Table 2C.5* Standard enthalpies of formation of inorganic compounds at 298 K, $\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	+50.63
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9.16
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.15
$\text{KCl}(\text{s})$	-436.75

* More values are given in the *Resource section*.

Termochimica

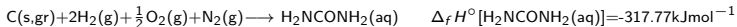
Entalpie standard di reazione

- Usando la legge di Hess:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{prod}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{react}) = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(j)$$

esempio: ΔH° per $\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$

- Usando i seguenti dati:



- $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq})] - \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 28.400 \text{ kJmol}^{-1}$

Termochimica

Esempio

Quando 0.3212 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) vengono bruciati in un calorimetro a bomba della capacità termica di $641JK^{-1}$, il ΔT misurato è $\Delta T=7.793K$. Determinare:

- 1 L'energia interna standard di combustione ($\Delta_c U^\circ$)
- 2 L'entalpia standard di combustione ($\Delta_c H^\circ$)
- 3 L'entalpia standard di formazione del glucosio ($\Delta_f H^\circ$)

calcolo di $\Delta_c U^\circ$

- Reazione bilanciata: $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$
- $\Delta U = \int_{T_f}^{T_i} C_V dT \simeq C_V(T_i - T_f) = 641JK^{-1} \times (-7.793K) = -4.99kJ$
- $n = \frac{0.3212g}{180gmol^{-1}} = 1.78 \times 10^{-3}mol$
- $\Delta_c U^\circ = \frac{(-4.99kJ)}{1.78 \times 10^{-3}mol} = -2803kJmol^{-1}$

Termochimica

Esempio

calcolo di $\Delta_c H^\circ$

- $\Delta n=0 \implies \Delta_c H^\circ \simeq \Delta_c U^\circ$

calcolo di $\Delta_f H^\circ$

- $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = 6\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 6\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -1277 \text{kJmol}^{-1}$

Termochimica

Esempio

In una bomba calorimetrica, posta in un calorimetro ad acqua inizialmente a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, viene bruciata con ossigeno puro in eccesso una pastiglia di naftalina, con incorporato un filo di nichelina del peso totale di 275.6 mg ; il peso del filo è 10.4 mg . Dopo la reazione di combustione, la temperatura dell'acqua risulta aumentata di $3.73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per la taratura del calorimetro, una corrente di intensità costante pari a 1.145 A viene fatta passare attraverso una resistenza di $21.42\text{ }\Omega$ per 330 s ; l'aumento di temperatura risulta di $3.23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sapendo che il calore di combustione a volume costante della nichelina è -555 cal/g e $\Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -68.32\text{ cal mol}^{-1}$ e $\Delta_f H[\text{CO}_2(\text{g})] = 94.05\text{ cal mol}^{-1}$, calcolare $\Delta_f H$ della naftalina. ($\Omega = \frac{\text{m}^2\text{kg}}{\text{A}^2\text{s}^3}$)

taratura del calorimetro

- $Q_V = Ri^2t = 21.42\Omega \times (1.145\text{A})^2 \times 330\text{s} = 9267\text{J} = 2215\text{ cal}$
- $Q_V = C_V\Delta T \implies C_V = \frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{2215\text{cal}}{3.23^{\circ}\text{C}} = 685\text{cal K}^{-1}$

Termochimica

Esempio

calore sviluppato dalla combustione di naftalina

- $Q_V(\text{naftalina} + \text{nichelina}) = C_V \Delta T = 685 \text{ cal K}^{-1} \times (-3.73 \text{ K}) = -2555 \text{ cal}$
- $Q_V(\text{nichelina}) = 10.4 \times 10^{-3} \text{ g} \times (-555 \text{ cal/g}) = -6 \text{ cal}$
- $Q_V(\text{naftalina}) = -2555 \text{ cal} + 6 \text{ cal} = -2549 \text{ cal}$

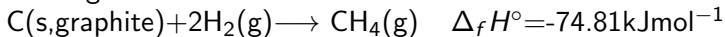
calcolo di $\Delta_c U$ e $\Delta_c H$: $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($\Delta n = -2$)

- $n = \frac{0.2652 \text{ g}}{128.16 \text{ g mol}^{-1}} = 2.0692 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $\Delta_c U_m^\circ = \frac{(-2549 \text{ kJ})}{2.0692 \times 10^{-3} \text{ mol}} = -1231.82 \text{ kcal mol}^{-1}$
- $\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta n RT = -1231.82 \text{ kcal mol}^{-1} + 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (-2) = -1233.00 \text{ kcal mol}^{-1}$
- $\Delta_f H[\text{naft. (s)}] = 10\Delta_f H[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H[\text{naft. (s)}] = 19.22 \text{ kcal mol}^{-1}$

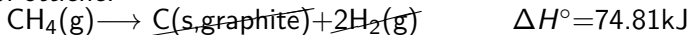
Termochimica

Entalpia di legame (bond enthalpies)

- Dalle seguenti reazioni:



- Si ottiene:



entalpia di atomizzazione

- Entalpia di legame** del legame C–H: $\frac{1663.51 \text{ kJ mol}^{-1}}{4} = 415.88 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - mol di legame C–H in fase gassosa
 - quantità intrinsecamente media

Termochimica

Entalpie di legame (bond enthalpies)

- **Non sono esattamente additive**
- Energie di atomizzazione di **paraffine** sono ben riprodotte usando:
 - **C-H**: 413 kJmol^{-1}
 - **C-C**: 348 kJmol^{-1}
- Si possono usare per calcolare:
 - energie di atomizzazione
 - energie di formazione
 - entalpie di reazione

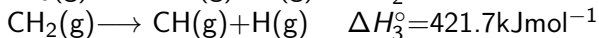
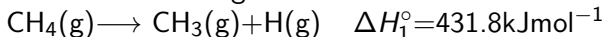
Termochimica

Entalpie di dissociazione di legame (bond dissociation enthalpies)

- **Non sono** valori medi
- differiscono anche per legami equivalenti

entalpie di dissociazione di legame nel CH₄

- Si riferiscono alle seguenti reazioni:



- Entalpie di legame C–H in CH₄ come **media** di questi valori
 - sono uguali per molecole biatomiche

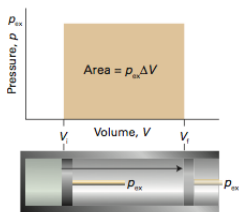
- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali**

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

espansione/compressione reversibile a pressione costante

- Processo **reversibile** (quasi-statico)
 - q aggiunto reversibilmente (contatto termico con un termostato)
- Lavoro fatto **sul** sistema:
 - $w_{rev} = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = p_{ex}(V_i - V_f)$
 - $w_{rev} = R(T_i - T_f)$ (gas perfetto)



compressione/espansione reversibile

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

espansione/compressione reversibile a pressione costante

- Calore **assorbito** dal sistema, $q_{p,m}$:
 - $q_{p,m} = \Delta H_m = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m} dT$
 - $q_{p,m} = C_{p,m}(T_f - T_i)$ (gas perfetto)
 - $q_{p,m} < 0$
- $\Delta U_m = q_{p,m} + w_{rev}$
 - $\Delta U_m = (C_{p,m} - R)(T_f - T_i) = C_{V,m}(T_f - T_i)$ (gas perfetto)

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

Cambio di pressione reversibile a volume costante

- Lavoro fatto **sul** sistema: $w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0$
 - area di un segmento nel piano pV
- Calore **assorbito** dal sistema, $q_{V,m}$:
 - $q_{V,m} = \Delta U_m = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$
 - $q_{V,m} = C_{V,m}(T_f - T_i)$ (gas perfetto)
 - $q_{V,m} < 0$ se $T_f < T_i$
- $\Delta H_m = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m} dT$
 - $\Delta H_m = \Delta U_m + \underbrace{\Delta(pV)}_{R\Delta T} = C_{p,m}(T_2 - T_1)$ (gas perfetto)

Applicazioni del I principio

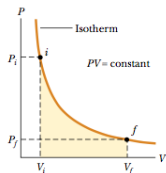
Il gas perfetto

espansione/compressione isoterma reversibile

- Per un gas ideale ($U=U(T)$), $\Delta U_m = \Delta H_m = 0$
- Lavoro fatto **sul** sistema:

$$w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- Calore **assorbito** dal sistema $q_{rev} = -w_{rev}$



compressione/espansione isoterma reversibile

Applicazioni del I principio

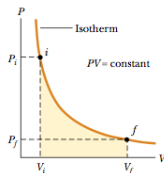
Il gas perfetto

espansione/compressione isoterma reversibile

- In termini di **concentrazioni** ($c = \frac{1}{V_m}$):

$$w_{rev} = RT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$$

- stessa relazione ottenuta per **soluzioni ideali**



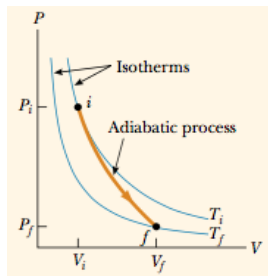
compressione/espansione isoterma reversibile

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

espansione/compressione adiabatica reversibile

- Gas contenuto in un cilindro con pareti perfettamente **insulatrici**
 - nessuno scambio di energia termica con l'ambiente
 - processi **adiabatici**



compressione/espansione adiabatica reversibile

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

equazione della curva adiabatca: derivazione

- $dU + pdV = 0$ (I principio)
- $C_{V,m}dT + RT\frac{dV}{V} = 0$ (gas perfetto)
- $C_{V,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = 0$ (processo finito)
- $C_{p,m} = C_{V,m} + R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} (\gamma > 1)$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1}$$

- $\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$
 - $\implies p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$ ($pV^\gamma = \text{const}$)
 - pendenza maggiore rispetto alla isoterma ($pV = \text{const}$)

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

TABLE 21.2 Molar Specific Heats of Various Gases

Gas	Molar Specific Heat ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$) ^a			
	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Monatomic Gases				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Diatomic Gases				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
Polyatomic Gases				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

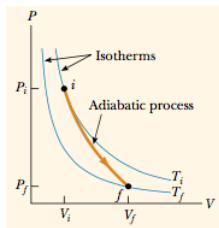
^aAll values except that for water were obtained at 300 K.

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

espansione/compressione adiabatica reversibile

- Calore **assorbito** dal sistema $q_{rev}=0$
- Lavoro fatto **sul** sistema $w_{rev}=\Delta U$
- $\Delta U = C_{V,m}(T_f - T_i)$
- $\Delta H = C_{p,m}(T_f - T_i)$



compressione/espansione adiabatica reversibile

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

espansione adiabatica irreversibile di un gas ideale

- Calore **assorbito** dal sistema: $q_{irr}=0$
- Lavoro fatto **sul** sistema $w_{irr} = -p_{ex}(V_f - V_i)$
- $\Delta U = C_V(T_f - T_i) = -p_{ex}(V_f - V_i)$
- $V_f = \frac{RT_f}{p_{ex}}$; $V_i = \frac{RT_i}{p_{int}}$

$$T_f = T_i \frac{\left(C_V + \frac{Rp_{ex}}{p_{int}} \right)}{C_p}$$

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esempio

4.5 g di CH_4 (assunto ideale) occupano 12.7L a 310K. Calcolare:

- 1 w quando il gas si espande isotermicamente di 3.3L contro una $p_{\text{ex}} = 200$ torr costante.
- 2 w quando il gas si espande isotermicamente e reversibilmente tra gli stessi stati

soluzione

$$1 \quad w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -\frac{200}{760} \times 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \times 3.3 \times 10^{-3} \text{m}^3 = -88\text{J}$$

$$2 \quad w = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) =$$

$$-\frac{4.5\text{g}}{16.0\text{g}\text{mol}^{-1}} \times 8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times \ln \left(\frac{(12.7+3.3)\text{L}}{12.7\text{L}} \right) = -167\text{J}$$

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esempio

Calcolare il ΔH quando 1 mole di CO_2 e' riscaldata da 15°C a 37°C considerando C_p pari a $29.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e costante nell'intervallo di ΔT

soluzione

$$\bullet \Delta H = q_p = C_p \Delta T = 29.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 22 \text{ K} = 641 \text{ Jmol}^{-1}$$

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esempio

Calcolare il ΔH quando 1 mole di CO_2 e' riscaldata da 15°C a 37°C assumendo che la dipendenza dalla T di C_p sia accuratamente descritta da una espressione del tipo $C_p = a + bT + cT^{-2}$ con $a = 44.22\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $b = 8.79 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$; $c = -8.62 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$

soluzione

$$\begin{aligned}
 q &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT \\
 &= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
 &= 818\text{Jmol}^{-1}
 \end{aligned}$$

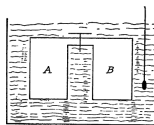
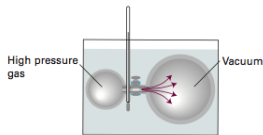
Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

- Per un gas ideale $U = U(T)$
 - $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

esperimento di Joule: processo isoenergetico

- Camere A e B connesse da un rubinetto e poste in un calorimetro
 - **stato iniziale:** A con gas, B evacuata
 - **stato finale:** gas si espande in B (pressione finale costante)
- ΔT misurato **trascurabile**
 - assunto $\Delta T = 0$ per un **gas perfetto**



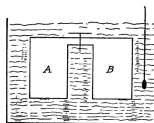
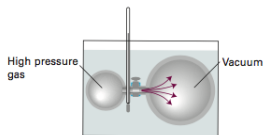
esperimento di Joule

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esperimento di Joule: processo isoenergetico

- Per il sistema A + B $\Delta U = 0$:
 - $q = 0$ ($\Delta T = 0$)
 - $w = 0$ (volume A+B costante)
- Per il gas V cambia da V_A a $V_A + V_B \implies \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (gas ideale)
- Per un gas perfetto (C_V e C_p **indipendenti** da T):
 - $U = U(T)$
 - $U = C_V T + W$, $W = U(T = 0K)$



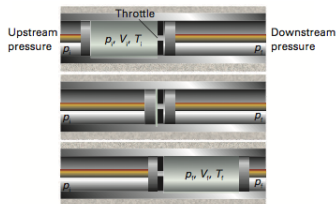
esperimento di Joule

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esperimento di Lord Kelvin: processo isoentalpico

- Esperimento di Joule **inaccurato**
 - C dell'acqua **troppo elevata** (poca sensibilità)
- Sistema termicamente isolato (processo adiabatico)
- Il gas è fatto passare attraverso una strozzatura
- Viene misurato ΔT



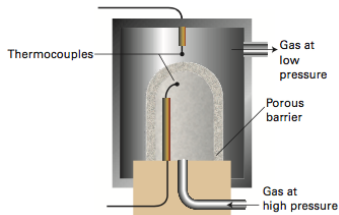
esperimento di Lord Kelvin ($p_f < p_i$)

Applicazioni del I principio

Il gas perfetto

esperimento di Joule-Thomson (aka Lord Kelvin): processo isoentalpico

- Calore **assorbito** dal sistema $q = 0$ (processo adiabatico)
- Lavoro fatto **sul** sistema: $w = p_i V_i - p_f V_f$
- $U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f \implies \underbrace{U_i + p_i V_i}_{H_i} = \underbrace{U_f + p_f V_f}_{H_f}$



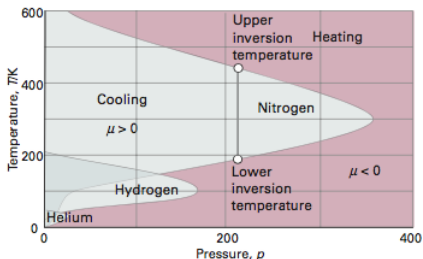
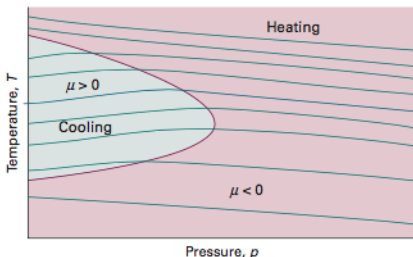
apparato di misura dell'effetto Joule-Thomson

Applicazioni del I principio

Coefficiente di Joule-Thompson

esperimento di Joule-Thomson (aka Lord Kelvin): processo isoentalpico

- $\mu = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$
 - gas perfetto: $\mu = 0$
 - $\mu > 0$: gas si **raffredda** durante una espansione
 - $\mu < 0$: gas si **riscalda** durante una espansione

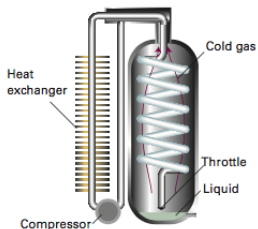


Applicazioni del I principio

Applicazioni pratiche

refrigeratore di Linde

- Usa il raffreddamento del gas durante una espansione
 - per T minore della temperatura di inversione superiore
- Il gas viene rimesso in circolo finchè condensa



schema del refrigeratore di Linde

Table 2D.2* Inversion temperatures (T_i), normal freezing (T_f) and boiling (T_b) points, and Joule-Thomson coefficients (μ) at 1 atm and 298 K

	T_i /K	T_f /K	T_b /K	μ /(K bar ⁻¹)
Ar	723	83.8	87.3	
CO ₂	1500	194.7	+1.10	
He	40	4.2	-0.060	
N ₂	621	63.3	77.4	+0.25

* More values are given in the Resource section.

Applicazioni del I principio

Coefficiente di Joule-Thomson

coefficiente isoterma di Joule-Thomson, μ_T

- $H = H(p, T) \implies dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$
- Per un processo isoentalpico $dH = 0$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_H = 0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

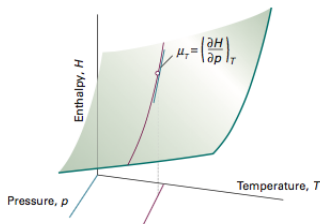
- $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \equiv \mu_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_p \mu$
- Gas perfetto, $\mu_T = 0 \implies \mu = 0$

Applicazioni del I principio

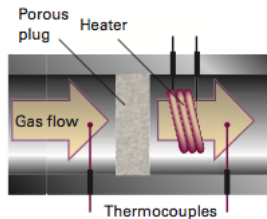
Coefficiente di Joule-Thomson

coefficiente isoterma di Joule-Thomson, μ_T

- Gas viene pompato a pressione costante:
 - attraverso uno scambiatore di calore
 - attraverso una membrana
 - raffreddamento compensato da una resistenza elettrica ($\Delta H = q_p$)
 - si misura Δp



rappresentazione grafica di μ_T



apparato per la misura di μ_T

Applicazioni del I principio

Relazione tra C_p e C_v

Espressione termodinamica

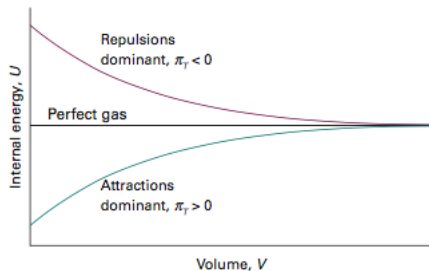
$$C_p - C_v = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\alpha V} \left[p + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\pi_T} \right]$$

- valida per ogni sostanza (in qualsiasi fase)
- π_T : pressione interna ($[\pi_T]=\text{Pa}$)
 - $p \gg \pi_T$ (gas), non per liquidi/solidi (grandi forze coesive)
- Per gas ideali $\pi_T = 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$
 - $C_p = C_v + nR$

Applicazioni del I principio

Relazione tra C_p e C_v

pressione interna, π_T



Applicazioni del I principio

Gas reali

gas di van der Waals $(p + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$

- $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = a \frac{n^2}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$
- **Compressione reversibile isoterma:**

- **lavoro fatto sul sistema:**

$$w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb} \right) - n^2 a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

- **variazione di energia interna:**

$$\Delta U = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = n^2 a \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$$