

# 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

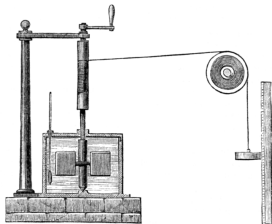
- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali

# 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**)
  - $4.186\text{J} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(1\text{g}, 1\text{atm}, 14.5^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1\text{g}, 1\text{atm}, 15.5^\circ\text{C})$
  - $4.186\text{J} = 1$  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.  $\rho_w$ )
- 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,  $\Delta X$ , 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

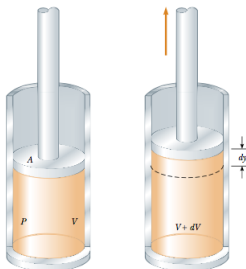
- Processi **irreversibili**:
  - **spontanei** in un sistema **chiuso e adiabatico**
  - non **completamente** invertibili
- Processi **reversibili (quasi-statici)**:
  - **completamente** invertibili
  - variabili termodinamiche hanno **sempre** valori definiti
  - successione infinita di stati di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

# Stati di equilibrio e reversibilità

## Espansione isoterma di un gas perfetto

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

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



sistema cilindro-pistone

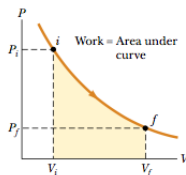


diagramma p-V del processo

# 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  $U$
- $\int_A^B dU = U_B - U_A$
- $\int_A^B dU + \int_B^C dU = (U_B - U_A) + (U_C - U_B) = U_C - U_A = \int_A^C dU$
- $\oint dU = 0$

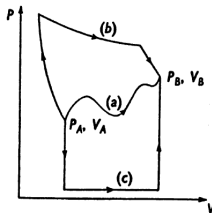


# Energia interna e la prima legge della termodinamica

## 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:  $dw = \gamma dA$ 
  - $\gamma$ : tensione superficiale
- lavoro elettrico (cella galvanica):  $dw = -EdQ$ 
  - $E$ : differenza di potenziale

Table 2A.1 Varieties of work\*

Type of work	$dw$	Comments	Units <sup>†</sup>
Expansion	$-p_{\text{ex}}dV$	$p_{\text{ex}}$ is the external pressure $dV$ is the change in volume	$\text{Pa m}^3$
Surface expansion	$\gamma d\sigma$	$\gamma$ 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	$\text{N m}$
Electrical	$\phi dQ$	$\phi$ is the electric potential $dQ$ is the change in charge	$\text{V C}$
	$Q d\phi$	$d\phi$ is the potential difference $Q$ is the charge transferred	$\text{V C}$

\* 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'.

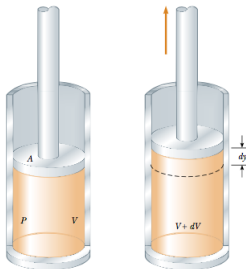
<sup>†</sup> For work in joules (J). Note that  $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$  and  $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$ .

# Lavoro e calore

## Lavoro

### lavoro di volume di un fluido (lavoro $pV$ )

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



sistema cilindro-pistone

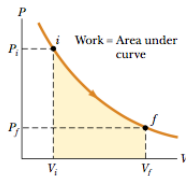


diagramma p-V del processo

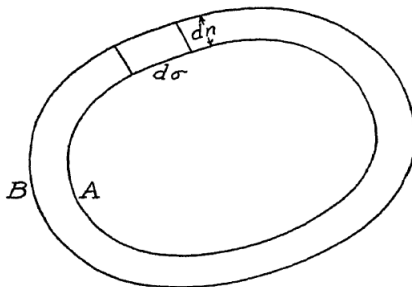
# Lavoro e calore

## 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

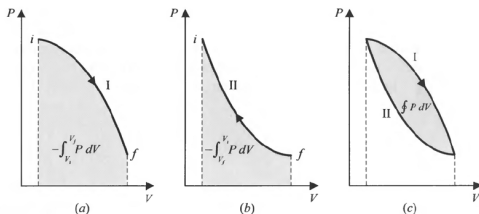
## Lavoro

### 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  $2.50 \text{ mm}^2$ . Il tubo è aperto all'atmosfera ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ) e durante la reazione il livello del fluido di reazione aumenta di  $2.40 \text{ cm}$ . 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  $2.00 \text{ dm}^3$ , 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**:  $dq_p = dU + pdV$ 
  - 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 ( $\Delta T$ ):  $C = \frac{q}{\Delta T}$
- In termini differenziali:  $C = \frac{dq}{dT}$   
 $C = \text{JK}^{-1} \text{ o } \text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$ 
  - dipende da: tipo di sostanza,  $T$ , tipo di processo (isocoro, isobaro, ...)
  - proprietà **estensiva**
- **capacità termica specifica:**  $c = \frac{C}{m}$ 
  - $[c] = \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ o } \text{Jg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$
  - $q = \int_A^B dq = \int_A^B mcdT \simeq mc(T_B - T_A)$
  - 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:

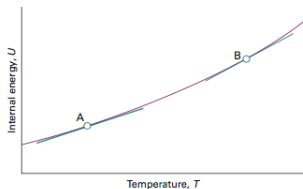
$$q_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \Delta H_m$$

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

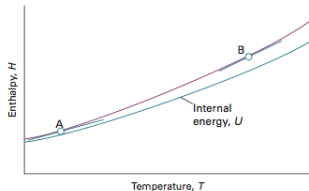
# Processi a volume e pressione costanti

## 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 ( $\xi$ )

- Data  $aA + bB + \dots \longrightarrow \dots + yY + zZ$ :
- **grado di avanzamento** di una reazione:  $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$ 
  - $\nu_i$ , 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  $\text{N}_2$  e 20 moli di  $\text{H}_2$  sono poste a reagire in un convertitore catalitico, vengono prodotte 5 moli di  $\text{NH}_3$ . Calcola l'ammontare di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  rimaste e il grado di avanzamento della reazione:

- sulla base della equazione stechiometrica  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$
- sulla base della equazione stechiometrica  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$

# 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

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

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

# Termochimica

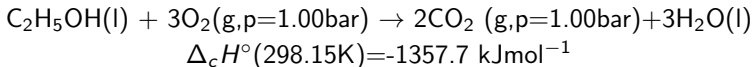
cambi entalpici e stati standard

## termochimica

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

- $\Delta H$  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 reali
  - 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 ( $\Delta H^\circ$ )

$\Delta H$  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 ( $\Delta H^\circ$ )

Table 2C.2 Enthalpies of transition

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase $\beta$	$\Delta_{tr}H$
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	$\Delta_rH$
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ , $H_2O(l, g)$	$\Delta_cH$
Formation	Elements $\rightarrow$ compound	$\Delta_fH$
Activation	Reactants $\rightarrow$ activated complex	$\Delta^\ddagger H$

\* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to  $\Delta H$ , as in  $\Delta H_{tr}$ .

# Termochimica

## Misura dei cambi entalpici

### calorimetria diretta

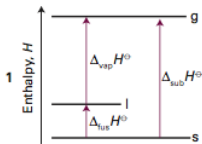
- Si fa avvenire la reazione in un **calorimetro**
  - per reazioni che vanno a **completezza**
  - **senza** reazioni secondarie
  - **neutralizzazione**:  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - **combustione**: composti organici in **eccesso**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

# Termochimica

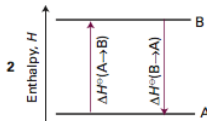
## Misura dei cambi entalpici

### calorimetria indiretta

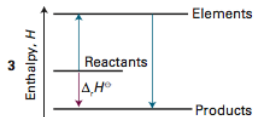
- **legge di Hess**: è possibile scrivere equazioni stechiometriche insieme a cambi entalpici e trattarle come equazioni matematiche, ottenendo risultati termodinamicamente validi
  - $dH$  è un differenziale esatto (funzione di stato)



transizione di fase



reazione diretta e inversa

 $\Delta_r H$  da entalpie di formazione

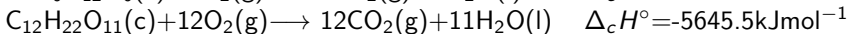
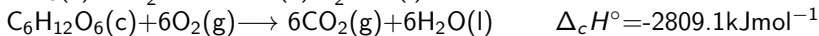
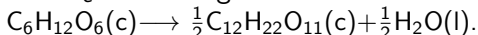


# Termochimica

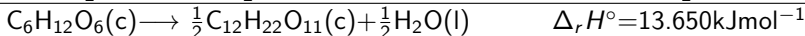
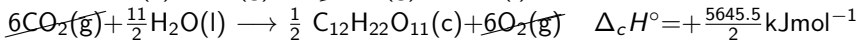
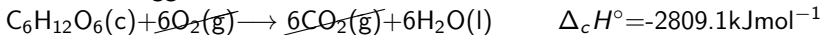
## Misura dei cambi entalpici

### 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:

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

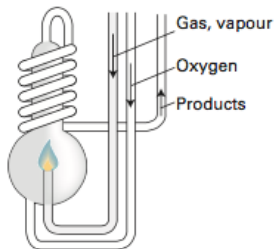
- Plot di  $\ln K$  vs  $\frac{1}{T}$
- Non applicabile a reazioni che vanno a completezza
- Non applicabile in presenza di reazioni secondarie

# 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
- $q_p = \Delta_c H$



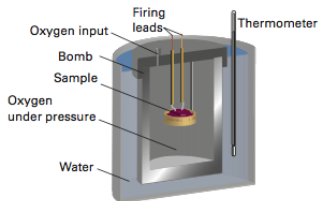
calorimetro a fiamma

# 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  $\Delta U$  o  $\Delta H$  (**taratura**):  

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

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

- $q_V = C_V(T_i - T_f)$

# Termochimica

## Calorimetro a bomba di Mahler

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

- $\Delta U$  o  $\Delta H$  riferiti a una data T:

reagenti ( $T_1$ )  $\longrightarrow$  prodotti ( $T_1$ )  $\Delta H(T_1)$  o  $\Delta U(T_1)$

- Usando la legge di Hess:

reagenti ( $T_1$ )  $\xrightarrow{\Delta H(1); \Delta U(1)}$  prodotti ( $T_2$ ) stadio 1, adiabatico

prodotti ( $T_2$ )  $\xrightarrow{\Delta H(2); \Delta U(2)}$  prodotti ( $T_1$ ) stadio 2

- $\Delta H(T_1) = \underbrace{\Delta H(1) + \Delta H(2)}_{=0} = \Delta H(2)$

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

# Termochimica

## Entalpie standard di combustione

valori di  $\Delta_f H^\circ$  e  $\Delta_c H^\circ$  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 $\Delta H$ e $\Delta U$

- Calorimetri che operano a  $V$  costante misurano  $\Delta U$
- Calorimetri che operano a  $p$  costante misurano  $\Delta H$
- $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 
  - $\Delta(pV) = p\Delta V$  ( $p$  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)
  - $\Delta n$ : variazione del nr. di moli di gas



# Termochimica

## Relazioni tra $\Delta H$ e $\Delta U$

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  $\Delta H$  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  $1364.47 \text{kJ/mol}$  a  $25.00^\circ\text{C}$ . 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

- $\Delta H$  sono tabulati (di solito) a  $T=25.0^\circ\text{C}$
- Per una data T:

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

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

# Termochimica

## Dipendenza dalla T delle entalpie di reazione

- Per **grandi**  $\Delta T$ :

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

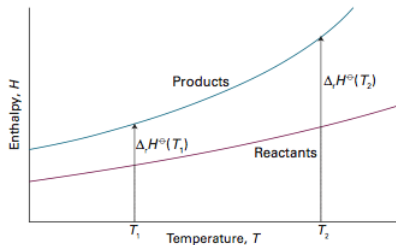
$$\begin{aligned}\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \\ &= \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad - \Delta c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\end{aligned}$$

- 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 Kirchhoff)



dipendenza dalla T di  $\Delta_r H$

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

	<i>a</i>	<i>b</i> /(10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	<i>c</i> /(10 <sup>5</sup> K <sup>2</sup> )
C(s, graphite)	16.86	4.77	-8.54
CO <sub>2</sub> (g)	44.22	8.79	-8.62
H <sub>2</sub> O(l)	75.29	0	0
N <sub>2</sub> (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:  $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)}$ . 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  $\Delta H^\circ$  per questa reazione a 2000K. I valori delle costanti  $a$ ,  $b$  e  $c$  per i reagenti e prodotti sono:
  - CO:**  $a = 28.41\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $b = 4.10 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ;  $c = -4.6 \times 10^4\text{JKmol}^{-1}$
  - O<sub>2</sub>:**  $a = 29.96\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $b = 4.18 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ;  $c = -1.67 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$
  - CO<sub>2</sub>:**  $a = 44.22\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $b = 8.79 \times 10^{-3}\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ;  $c = -8.62 \times 10^5\text{JKmol}^{-1}$
- 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 ( $\Delta_f H^\circ$ )

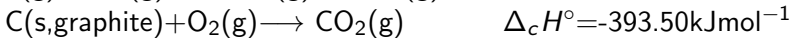
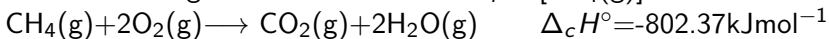
- $\Delta H$  per la reazione di **formazione** del composto nel suo **stato standard** a partire dagli elementi nei rispettivi **stati di riferimento**
- **stato standard** di una sostanza: sostanza **pura** alla  $p$  di 1.00 bar
  - più complicato per gas reali e specie in soluzione (vide infra)
  - 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.  $C(s, \text{graphite}) \rightarrow C(s, \text{graphite})$ )
- $\Delta_f H^\circ[CH_4, (g)]$ :  $\Delta H$  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

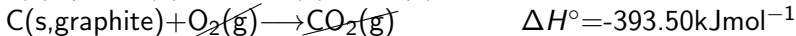
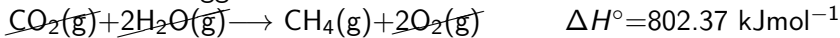
## Entalpie di formazione

### esempio

- Dai  $\Delta H$  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  $\Delta_f H^\circ[\text{HCl(aq)} \text{ 1m, p=1.0bar}] = -167.15 \text{ kJmol}^{-1}$
- **Convenzione:**  $\Delta_f H^\circ[\text{H}^+(\text{aq}) \text{ 1m, p=1bar}] = 0.00 \text{ kJmol}^{-1}$ 
  - $\Rightarrow \Delta_f H^\circ[\text{Cl}^-(\text{aq}) \text{ 1m, p=1bar}] = -167.15 \text{ kJmol}^{-1}$
  - entalpie di formazione standard **convenzionali**

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

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



# 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

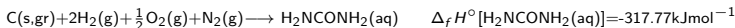
## Entalpie standard di reazione

- 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:  $\Delta H^\circ$  per  $\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$

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

# Termochimica

## Esempio

calcolo di  $\Delta_c H^\circ$

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

calcolo di  $\Delta_f H^\circ$

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

# Termochimica

## Esempio

In una bomba calorimetrica, posta in un calorimetro ad acqua inizialmente a 25 °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 °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  $\Omega$  per 330 s; l'aumento di temperatura risulta di 3.23 °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

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

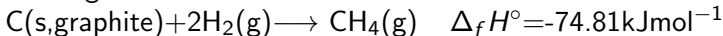
calcolo di  $\Delta_c U$  e  $\Delta_c H$ :  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ( $\Delta n = -2$ )

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

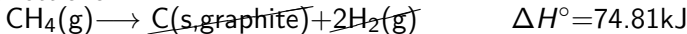
# Termochimica

## 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 media**

# Termochimica

## Entalpie di legame (bond enthalpies)

- **Non sono** esattamente **additive**
- Energie di atomizzazione di **paraffine** sono ben riprodotte usando:
  - **C-H**:  $413 \text{ kJmol}^{-1}$
  - **C-C**:  $348 \text{ kJmol}^{-1}$
- 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 CH<sub>4</sub>

- Si riferiscono alle seguenti reazioni:
 

$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_1^\circ = 431.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_2^\circ = 471.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_3^\circ = 421.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_4^\circ = 338.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Entalpie di legame C–H in CH<sub>4</sub> come **media** di questi valori
  - sono uguali per molecole biatomiche

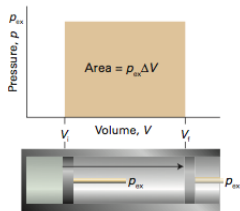
- 1 Energia interna e la prima legge della termodinamica
- 2 Lavoro e calore
- 3 Termochimica
- 4 Applicazioni del I principio: il gas perfetto e i gas reali**

# Applicazioni del I principio

## Il gas perfetto

espansione/compressione reversibile a pressione costante

- Processo **reversibile** (quasi-statico)
  - $q$  addizionato 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)
  - $q_{p,m} > 0$  se  $T_f > T_i$
- $\Delta U_m = q_{p,m} + w_{rev}$ 
  - $\Delta U_m = (C_{p,m} - R)(T_f - T_i) = C_{V,m}(T_f - T_i)$  (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

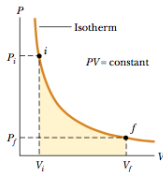
## Il gas perfetto

### 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

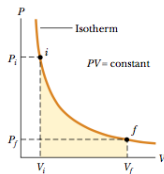
## Il gas perfetto

### 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**



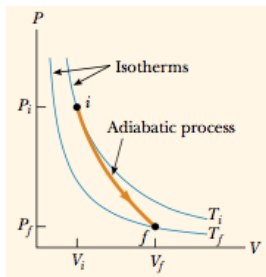
compressione/espansione isoterma reversibile

# 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 adiabatica: 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 (J/mol · K) <sup>a</sup>			
	$C_P$	$C_V$	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$
<b>Monatomic Gases</b>				
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
<b>Diatomic Gases</b>				
H <sub>2</sub>	28.8	20.4	8.33	1.41
N <sub>2</sub>	29.1	20.8	8.33	1.40
O <sub>2</sub>	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl <sub>2</sub>	34.7	25.7	8.96	1.35
<b>Polyatomic Gases</b>				
CO <sub>2</sub>	37.0	28.5	8.50	1.30
SO <sub>2</sub>	40.4	31.4	9.00	1.29
H <sub>2</sub> O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH <sub>4</sub>	35.5	27.1	8.41	1.31

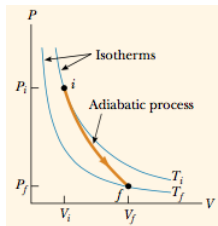
<sup>a</sup>All values except that for water were obtained at 300 K.

# 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 una mole di 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  $\text{CH}_4$  (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

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

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad w &= -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \\ &= -\frac{4.5\text{g}}{16.0\text{gmol}^{-1}} \times 8.3145 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 310\text{K} \times \ln \left( \frac{(12.7+3.3)\text{L}}{12.7\text{L}} \right) = -167\text{J} \end{aligned}$$

# Applicazioni del I principio

## Il gas perfetto

### esempio

Calcolare il  $\Delta H$  quando 1 mole di  $\text{CO}_2$  e' riscaldata da  $15^\circ\text{C}$  a  $37^\circ\text{C}$  considerando  $C_p$  pari a  $29.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e costante nell'intervallo di  $\Delta T$

### 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  $\Delta H$  quando 1 mole di  $\text{CO}_2$  e' riscaldata da  $15^\circ\text{C}$  a  $37^\circ\text{C}$  assumendo che la dipendenza dalla  $T$  di  $C_p$  sia accuratamente descritta da una espressione del tipo  $C_p = a + bT + cT^{-2}$  con  $a = 44.22 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $b = 8.79 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ;  $c = -8.62 \times 10^5 \text{ JK mol}^{-1}$

### soluzione

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

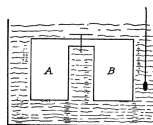
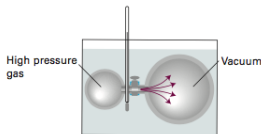
# Applicazioni del I principio

## 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)
- $\Delta T$  misurato **trascurabile**
  - assunto  $\Delta T = 0$  per un **gas perfetto**



esperimento di Joule

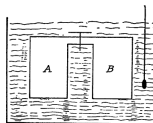
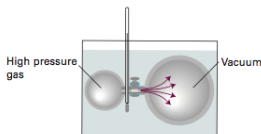


# Applicazioni del I principio

## 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  $V_A + V_B \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  (gas ideale)
- Per un gas perfetto ( $C_V$  e  $C_p$  **indipendenti** da T):
  - $U = U(T)$
  - $U = C_V T + W$ ,  $W = U(T = 0K)$



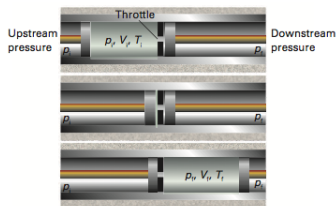
esperimento di Joule

# 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  $\Delta T$



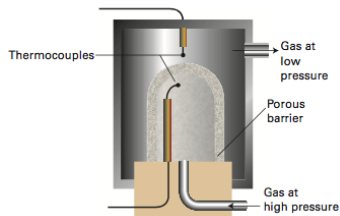
esperimento di Lord Kelvin ( $p_f < p_i$ )

# 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:  $w = p_i V_i - p_f V_f$
- $U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f \implies \underbrace{U_i + p_i V_i}_{H_i} = \underbrace{U_f + p_f V_f}_{H_f}$



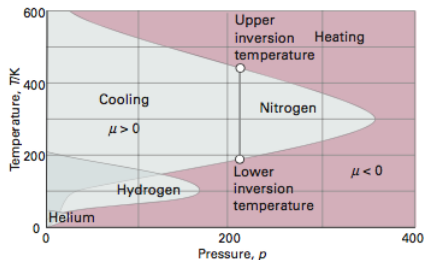
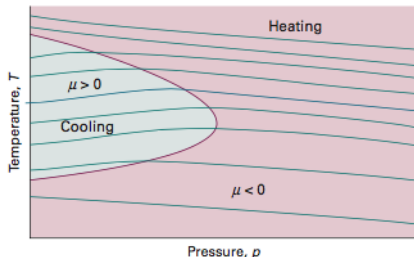
apparato di misura dell'effetto Joule-Thompson

# 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

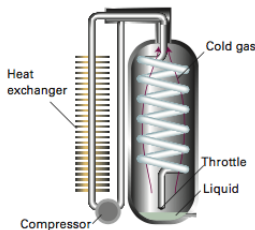


# Applicazioni del I principio

## 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 ( $\mu$ ) at 1 atm and 298 K

	$T_i/\text{K}$	$T_f/\text{K}$	$T_b/\text{K}$	$\mu/(\text{K bar}^{-1})$
Ar	723	83.8	87.3	
CO <sub>2</sub>	1500	194.7	+1.10	
He	40	4.2	−0.060	
N <sub>2</sub>	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,  $\mu_T$

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

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

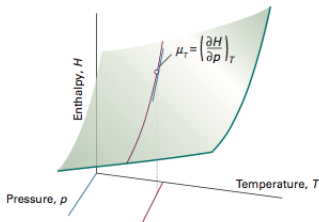
- $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \equiv \mu_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_p \mu$
- Gas perfetto,  $\mu_T = 0 \implies \mu = 0$

# Applicazioni del I principio

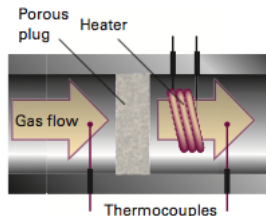
## Coefficiente di Joule-Thomson

coefficiente isoterma di Joule-Thomson,  $\mu_T$

- 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  $\Delta p$



rappresentazione grafica di  $\mu_T$



apparato per la misura di  $\mu_T$

# Applicazioni del I principio

## Relazione tra $C_p$ e $C_v$

### Espressione termodinamica

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

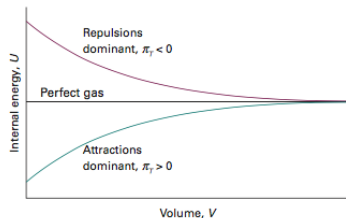
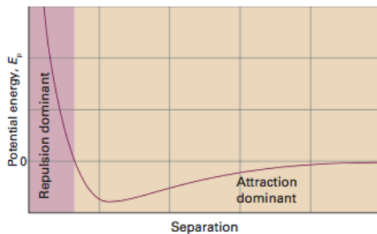
- valida per ogni sostanza (in qualsiasi fase)
- $\pi_T$  : pressione interna ( $[\pi_T]=\text{Pa}$ )
  - $p \gg \pi_T$  (gas), non per liquidi/solidi (grandi forze coesive)
- Per gas ideali  $\pi_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ 
  - $C_p = C_v + nR$



# Applicazioni del I principio

## Relazione tra $C_p$ e $C_v$

pressione interna,  $\pi_T$



# 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:**

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