

considero cammino b

↳ valgono le stesse considerazioni del percorso a

Il lavoro è dato dalla somma delle aree dei 3 tratti orizzontali $W_b = W_1 + W_2 + W_3$

→ è anche graficamente evidente che $W_b > W_a$
↳ altra dimostrazione che w non è funzione di stato

⇒ cosa succede se ΔP e ΔV tendono a zero? → quando $\Delta P \rightarrow 0$

↳ i punti del grafico approssimano fino a coincidere con l'isoterma

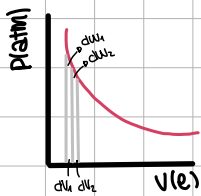
• se le variazioni delle variabili sono infinitesime abbiamo che:

1 nel corso della trasformazione, da A a B, il sistema può essere considerato, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente.

↳ qualunque fluttuazione che lo allontana dall'equilibrio verrebbe spontaneamente annullata → ritorno allo stato iniziale

2 la trasformazione, nel suo complesso, può essere descritta attraverso una successione di stati di equilibrio

↳ trasformazione (processo) Reversibile



il lavoro è dato dalla somma di termini infinitesimi

$$W_{rev} = dW_1 + dW_2 + \dots = -PdV_1 - PdV_2 \dots$$

→ in termini matematici è l'integrale della funzione dell'isoterma calcolato tra lo stato iniziale e finale

$$W_{rev} = - \int_i^f P dV$$

il valore dell'integrale corrisponde all'area sottesa dalla funzione

→ in una trasformazione ottengo il massimo lavoro quando questa si realizza attraverso un percorso reversibile

↳ vale sempre che $W_{rev} > W_{irrev}$ e $W_{rev} = W_{max}$

↳ è così anche per il calore: $Q_{rev} > Q_{irrev}$ e $Q_{rev} = Q_{max}$

calcoli con i dati presi come esempio (vedi sopra)

$$W = \int_{V_i}^{V_f} dW = \int_{V_i}^{V_f} -PdV = \int_{V_i}^{V_f} - \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV =$$

$$= -nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -3440 \text{ J} \rightarrow \text{è maggiore sia di } W_a \text{ che di } W_b$$

parte 3 TRASFORMAZIONI A P e V COSTANTI

- per la prima legge della termodinamica $\Delta U = q + W$

↳ se il lavoro è di espansione: $\Delta U = q - P\Delta V$

► trasformazioni a V costante

$$\Delta U = 0 ; \Delta U = q$$

↳ tutta l'energia immessa (o sottratta) nel sistema attraverso flussi di calore ne aumenta (diminuisce) l'energia interna

► trasformazioni a P costante

$\Delta U \neq 0$ → parte del calore messo in gioco nella trasformazione può essere ceduto all'ambiente sotto forma di lavoro di espansione, quindi $\Delta U < q$

↳ se ho una diminuzione del volume del sistema è l'ambiente a compiere un lavoro sul sistema, quindi $\Delta U > q$

► la maggior parte dei processi chimici e biologici avviene a P costante, piuttosto che a V costante

↳ dispongo una nuova funzione di stato che:

a) dia un'indicazione diretta del calore trasferito a P cost.

b) sia una misura diretta della variazione di energia interna di un sistema a seguito di cambi termici indipendentemente dalle perdite sotto forma di lavoro

ENTALPIA

$H = U + PV$ → U, P, V sono funzioni di stato ⇒ H è una funzione di stato

→ U e PV hanno le dimensioni dell'energia ⇒ H è un altro modo di definire l'energia del sistema

→ in quanto è descritta da grandezze estensive, H è una grandezza estensiva

→ posso valutare solo le variazioni di entalpia e non il suo valore assoluto $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

↓
a P costante diventa

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

sappiamo che a P costante

$$\Delta U = q - P\Delta V, \text{ da cui deriva } \Delta U + P\Delta V = q$$

↓
sostituisco nell'eq. che definisce il ΔH : $\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V$

↳ ottengo che $\Delta H = q$ (a P costante)

[l'entalpia è la misura diretta del calore ceduto o assorbito dal sistema in trasformazioni a P cost.]

ESEMPIO

→ Sapendo che il calore necessario per vaporizzare l'acqua alla pressione ambiente è $9,714 \text{ kcal mol}^{-1}$, calcolare ΔH e ΔU corrispondenti alla vaporizzazione di 18 g di acqua alla pressione di 1 atm .

risoluzione

$$18 \text{ g H}_2\text{O} = 1 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow q = 1 \text{ mol} \cdot 9,714 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,714 \text{ kcal} = 9,714 \text{ kcal} \cdot 4,19 \text{ J cal}^{-1} = 40,70 \text{ kJ}$$

→ P è costante, quindi $\Delta H = q = 40,70 \text{ kJ}$

→ per calcolare ΔU a P costante

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \rightarrow \text{devo trovare } \Delta V \rightarrow \Delta V = 22,414 \text{ l} \left(\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) = 30600 \text{ ml}$$

$$P\Delta V = (1 \text{ atm}) \frac{101325 \text{ N m}^{-2}}{1 \text{ atm}} \cdot 30600 \text{ ml} \cdot \frac{10^{-6} \text{ m}}{1 \text{ ml}} = 3100,5 \text{ N} \cdot \text{m} = \text{J}$$

→ calcolo il volume a 100°C , in quanto si tratta di H_2O sotto forma di vapore

$$\Delta U = 40,70 \text{ kJ} - 3,1 \text{ kJ} = 37,6 \text{ kJ}$$

- la differenza tra ΔU e ΔH diventa significativa quando la trasformazione implica un passaggio dalla fase considerata alla fase gassosa
- per questo tipo di trasformazioni di fase $\Delta H > \Delta U$
- l'energia termica trasferita al sistema nella vaporizzazione, si distribuisce nella fase gassosa in parte come energia immagazzinata nei moti molecolari, in parte come lavoro di espansione. ΔU tiene conto solo del primo contributo, ΔH di entrambi

CAPACITA' TERMICA

- ΔH aumenta all'aumentare della temperatura

↳ studio la dipendenza di H da T misurando la quantità di calore che è necessario fornire al sistema in esame per innalzare la sua temperatura di una quantità ΔT , mantenendo costante la pressione (perché $\Delta H = q$)

↳ definisco **capacità termica a P costante** il rapporto tra calore fornito al sistema e incremento di temperatura

riperisco questo rapporto a una quantità prefissata (generalmente 1 g)

↳ arrivo alla definizione di **CALORE SPECIFICO**

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

→ il risultato dell'esperimento di Joule ($1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$) corrisponde al **calore specifico dell'acqua**

Sostanza	J/kg °C	cal/g °C
Alluminio	900	0,215
Berillio	1820	0,436
Cadmio	230	0,055
Rame	387	0,0924
Germanio	322	0,077
Vetro	837	0,200
Oro	129	0,0308
Ferro	448	0,107
Mercurio	138	0,033
Piombo	128	0,0305
Silicio	703	0,168
Argento	234	0,056
Acqua	4186	1,00
Ghiaccio	2090	4 0,500
Vapore	2010	0,480

=> perché sostanze diverse hanno calori specifici diversi?

- il calore specifico di una sostanza, quindi il ΔH da cui è definito, dipende dalla temperatura

↳ la dipendenza NON è generalmente LINEARE

↳ perciò riferisco il calore specifico a una data temperatura

↳ faccio tendere ΔT a zero

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

→ il limite del rapporto incrementale $\Delta H/\Delta T$ per $\Delta T \rightarrow 0$ è la derivata della funzione $H(T)$ → descrive la pendenza della curva che rappresenta H ad ogni punto di T

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

→ attraverso la funzione di energia interna posso calcolare il calore specifico a volume costante

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

→ dato che $H > U$, allora $C_p > C_v$

Le proprietà termiche di un materiale dipendono sia dalla capacità termica, cioè la loro efficienza nell'immagazzinare il calore, sia dalla conducibilità termica, cioè la loro efficienza nel trasferire calore

Conducibilità termica di alcuni materiali di uso comune.

Materiale	W/(m K)	kcal/(h m °C)	Materiale	W/(m K)	kcal/(h m °C)
Argento	418	360	Acqua	0.582	0.50
Rame	395	340	Ghiaccio a 0 °C	2.2	0.89
Alluminio	203	175	Legno	0.23	0.2
Acciaio	58	50	Sughero	0.23	0.2
Acciaio inox	17	15	Incrostazioni di caldaie	0.08	0.07
Marmo	3.5	3	Lana di vetro	0.046	0.04
Calcestruzzo	1.163	1	Sughero espanso	0.046	0.04
Refrattari	1.163	1	Polistirolo espanso	0.034	0.03
Mattoni	0.7	0.6	Aria	0.0238	0.0205

TERMOCHIMICA

branca della termodinamica di maggiore interesse per la chimica e la biologia

→ studia i calori di reazione ⇒ energia trasferita nel corso di reazioni chimiche

→ è un ramo della termodinamica in quanto l'insieme del contenitore in cui avviene la reazione, dei reagenti e dei prodotti costituiscono un sistema che scambia energia e/o materia con l'ambiente

- come misuro i calori di reazione?
 - tramite strumenti specifici
 - calorimetri
 - tramite dati noti e tabulati
 - leggi di Hess
 - Kirchoff

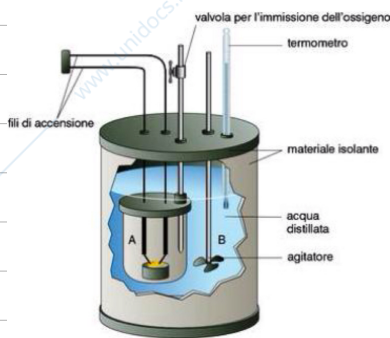
CALORIMETRO

dato facile da ottenere → calore di combustione (POTERE CALORIFICO)

calore scambiato con l'ambiente quando la sostanza reagisce completamente con l' O_2 → da come prodotti



lo misuro con il
CALORIMETRO DI MAHLER



- costituito da un contenitore chiuso in materiale diatermico (bomba di Mahler)
 - la sostanza viene bruciata grazie a un innesco elettrico in presenza di O_2 ad alta P, immerso in un grande volume di H_2O
 - il trasferimento di calore innalza la T dell' H_2O
 - misurata da un termometro

NOTO L'EQUIVALENTE DEL CALORIMETRO (quantità di calore necessaria per alzare di $1^\circ C$ la temperatura dell'intero sistema) risalgo al calore di combustione, misurato a V costante.

ESEMPIO

la combustione in una bomba calorimetrica, il cui equivalente è $5,00 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ di un campione cristallino di urea del peso di $1,372 \text{ g}$, provoca un aumento di temperatura da $21,34$ a $24,92^\circ C$. Qual è l'energia rilasciata nella reazione? Quanto vale il calore di combustione dell'urea?

⇒ dato che $\Delta U = q$ e avendo registrato un aumento di temperatura $\Delta T = 24,92 - 21,34 = 2,95 \text{ K}$, avremo:

$$\Delta U = q = -(2,95 \text{ K})(5,00 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = -14,75 \text{ kJ}$$

il calore riferito a una mole di sostanza (calore di combustione) dell'urea sarà quindi

$$q = \frac{-14,75 \text{ kJ}}{1,372 \text{ g}} \cdot 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = -645,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ peso molecolare dell'urea

- In maniera simile posso ricavare i calori di reazione a P costante
 - entalpie di reazione ($\Delta_{\text{reag}} H$)
 - sono i dati più frequentemente tabulati

ENTALPIA STANDARD

- ΔH può dipendere da
- Temperatura e Pressione
 - stato fisico di reagenti e prodotti

ad esempio $\Delta H_{\text{reaz.}}$ tra i prodotti del carbone varia se viene prodotto in forma amorfa, come grafite o come diamante

- i dati tabulati sono in genere valori di **entalpia STANDARD**
↳ dato un determinato processo, ne definisco la

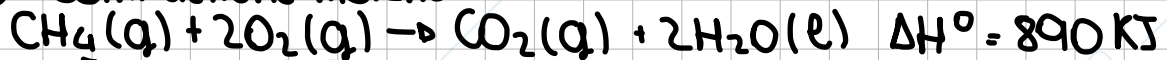
VARIAZIONE DI ENTALPIA STANDARD ΔH° → riferita a 1 mol di reagente o prodotto

↳ è riferita ad un cammino in cui sia le sostanze iniziali che finali si trovano nello stato standard

è la forma pura di quella sostanza a 1 atm e 298,15 K (25°C)

CONDIZIONI STANDARD

esempio: combustione metano



↳ è una equazione termochimica

reazione bilanciata e corredata del dato energetico relativo al calore rilasciato (ESOT) o assorbito (ENDOT)

$$q < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$$

$$q > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$$

⇒ **PROPRIETÀ ENTALPIA**

!ricorda! H è una funzione di stato → i ΔH dipendono dalla differenza di contenuto entalpico tra prodotti e reagenti

a la variazione complessiva di un processo è la somma delle variazioni di entalpia dei passaggi intermedi (reali o ipotetici) in cui può essere suddiviso. es: $[\Delta H^\circ_{\text{sub}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} + \Delta H^\circ_{\text{vap}}]$

b la variazione di entalpia di un processo eguaglia quella del processo inverso cambiata di segno. $\Delta H(A \rightarrow B) = -\Delta H(B \rightarrow A)$

c data una reazione $2A + B \rightarrow 3C + D$, si ha che $\Delta_r H^\circ = [3H_m^\circ C + H_m^\circ D] - [2H_m^\circ A + H_m^\circ B]$
in generale $\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{reag}} \nu H_m^\circ$
↳ coefficiente stechiometrico

LEGGE DI HESS

le proprietà dell'entalpia sopra elencate sono alla base della legge di Hess

l'entalpia standard di una qualsiasi reazione è pari alla somma delle entalpie standard delle reazioni intermedie (reali o ipotetiche) in cui essa può essere suddivisa

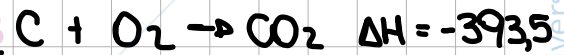
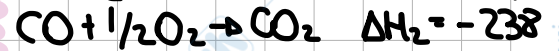
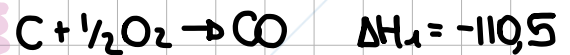
esempio: combustione diretta del carbonio a CO_2

non hanno nessuna relazione con il reale meccanismo della reazione

stato iniziale
 $\text{C} + \text{O}_2$

stato finale
 CO_2

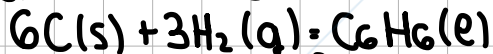
stato intermedio
 C O



elimino dalla reazione finale i composti che compaiono sia tra i reagenti che tra i prodotti

→ uso la legge di Hess quando non riesco a ottenere i dati energetici via sperimentale

esempio: sintesi del benzene



- questo calore lo trovo facilmente tra quelli tabulati, però non posso ricavarlo sperimentalmente perché la reazione porta anche alla formazione di altri idrocarburi
↳ ricavo il valore da altri calori

→ reazioni con le entalpie più frequentemente tabulate

1) COMBUSTIONE

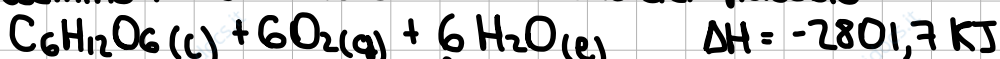
2) FORMAZIONE A PARTIRE DA ALTRI ELEMENTI considerati nel loro stato di riferimento, ovvero lo stato più stabile a temperatura specificata e pressione di 1 bar

⇒ l'entalpia standard di formazione degli elementi nel proprio stato di riferimento è sempre NULLA, a qualsiasi T, perché coincide con l'entalpia di 'reazioni nulle' quali $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$

▷ **APPLICAZIONI LEGGE DI HESS**

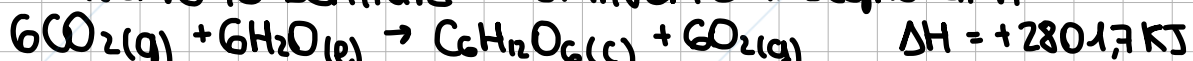
- caso del glucosio ⇒ non posso determinare il calore per via calorimetrica come procedo?

1) esamino la reazione di combustione del glucosio

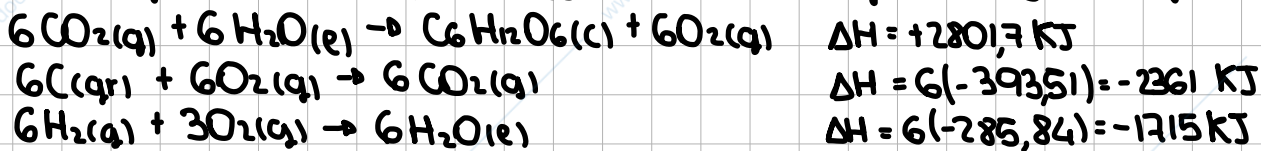


2) metto in evidenza la formazione invece della combustione

↳ inverte la scrittura ⇒ si inverte il segno di H



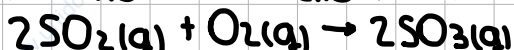
- voglio la ΔH di formazione dagli elementi, non da H_2O e CO_2
 ↳ la ottengo usando i calori di combustione di grafite e idrogeno



→ il risultato finale (formazione di glucosio dagli elementi) è stato ottenuto sommando le 3 equazioni precedenti ed eliminando i composti che comparivano sia tra i reagenti che i prodotti

esempio:

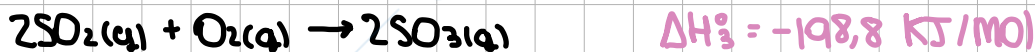
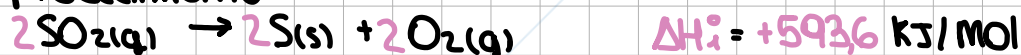
1) determino ΔH_f° della reazione



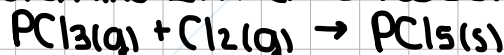
sapendo che



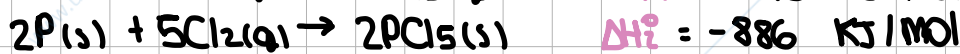
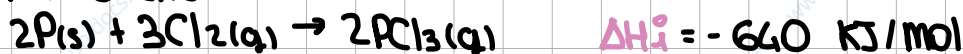
procedimento



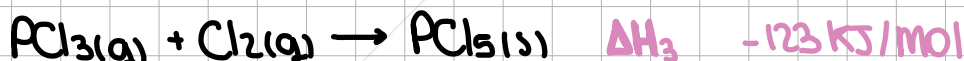
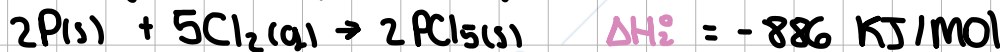
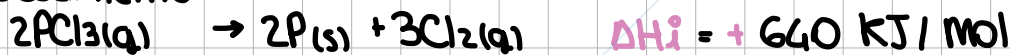
2) determino ΔH_f° della reazione



sapendo che



procedimento



→ POTERE ENERGETICO dei COMBUSTIBILI

- quando sono destinati all'uso per autotrazione più che per l'entalpia molare possono risultare fattori discriminanti nella convenienza d'uso l'entalpia specifica (riferita al peso del combustibile) e la densità di entalpia (riferita al volume)

Table 2.7 Thermochemical properties of some fuels

Fuel	Combustion equation	$\Delta_c H^\circ$ / (kJ mol ⁻¹)	Specific enthalpy / (kJ g ⁻¹)	Enthalpy density / (kJ dm ⁻³)
Hydrogen	H ₂ (g) + 1/2 O ₂ (g) → H ₂ O(l)	-286	142	13
Methane	CH ₄ (g) + 2 O ₂ (g) → CO ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	-890	55	40
Octane	C ₈ H ₁₈ (l) + 25/2 O ₂ (g) → 8 CO ₂ (g) + 9 H ₂ O(l)	-5471	48	3.8 × 10 ⁴
Methanol	CH ₃ OH(l) + 3/2 O ₂ (g) → CO ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	-726	23	1.8 × 10 ⁴

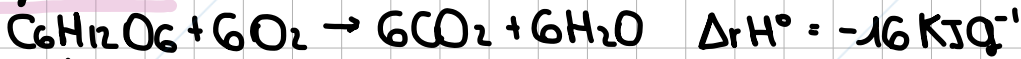
ENTALPIE DI COMBUSTIONE

→ H ha una alta entalpia specifica
 ↳ valida alternativa energetica ai combustibili fossili
 ↳ svantaggio: densità entalpica particolarmente spavorevole
 ↳ ne servono grandi volumi

→ POTERE ENERGETICO degli ALIMENTI

le principali fonti di energia negli alimenti sono:

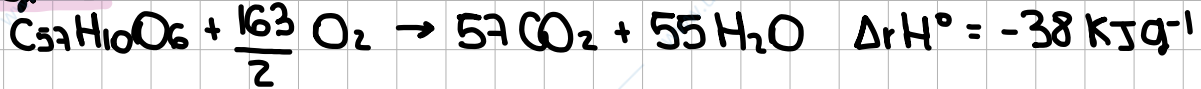
- glucosio



- carboidrati



- grassi



→ entalpia specifica grassi > entalpia specifica zuccheri

↳ usati nel caso in cui mancano zuccheri

sono più veloci da metabolizzare

⇒ TRASPIRAZIONE

sudorazione → mezzo con cui molti viventi dissipano calore eccessivo

↳ un adulto produce in media 0,5 - 1 l al giorno

↳ uso la termodinamica per calcolare la quantità di calore che con la sudorazione viene dissipata

entalpia di vaporizzazione dell'acqua: $\Delta H_{vap} = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$1 \text{ l } H_2O = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,56 \text{ mol}$$

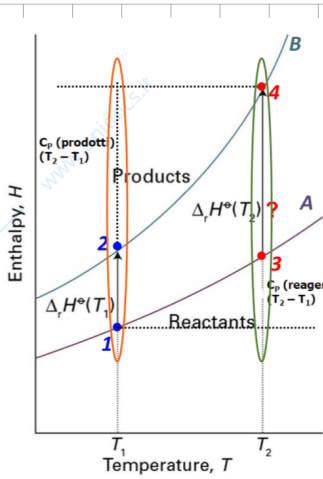
$$Q = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 55,56 \text{ mol} = 24000 \text{ kJ l}^{-1}$$

LEGGE DI KIRCHHOFF

l'entalpia dipende dalla temperatura => perchè?

→ per le reazioni più importanti i calori standard a diverse T li trovo già tabulati

↳ quando non è così posso calcolare ΔH_r° a una T₂ se è noto ΔH_r° a una T₁ e i calori specifici di reagenti e prodotti



data una semplice reazione $A \rightarrow B$, ricordando che i ΔH non dipendono dal cammino della reazione avremo: $\Delta H_{124} = \Delta H_{134}$ e assumendo che i C_p variano poco con T : $\Delta H(T_1) + C_p(\text{prodotti}) = C_p(\text{reagenti})(T_2 - T_1) + \Delta H(T_2)$ Se pongo $C_p(\text{prodotti}) - C_p(\text{reagenti}) = \Delta C_p$ ottengo la **legge di Kirchhoff**

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

→ in generale, se le differenze di T sono piccole, si possono trascurare le variazioni dei calori di reazione e usare così i valori tabulati (generalmente a 298 K)

FORMAZIONE di SOLUZIONI

posso scomporre il processo in 3 passaggi

- 1 rottura dei legami tra molecole o ioni che compongono il soluto
- 2 rottura dei legami tra molecole o ioni che compongono il solvente
- 3 formazione di nuovi legami tra molecole o ioni nella soluzione

→ immagino di lavorare a P costante (solitamente quella atmosferica) e a T costante (generalmente RT), e usando l'entalpia per descrivere l'energetica del processo, possiamo scrivere che (per la legge di Hess):

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

con $\Delta H_{1,2} > 0$, $\Delta H_3 < 0$

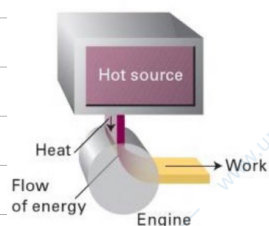
riperti ai 3 passaggi descritti

definisce se si tratta di una reazione esotermica o endotermica

parte 4

RENDIMENTO MACCHINA TERMICA

IDEALE



→ macchina termica in grado di trasformare tutta l'energia fornita sotto forma di calore in lavoro

RENDIMENTO $\eta = \frac{W}{Q}$

• la macchina descritta avrebbe $\eta = 1$ → rispetta il primo principio ⇒ $Q_{\text{entrata}} = -W_{\text{uscita}}$, $\Delta U_{\text{TOT}} = 0$

↳ si conserva