

CAPITOLO 6

Esercizio n. 6.1

Calcolare la **variazione di temperatura** di 3 moli di un gas ($\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$) che **assorbe calore** ($q = 100 J$):

- a) Se la pressione è costante;
- b) Se il volume è costante.

In quale condizione il gas è un migliore refrigerante?

Svolgimento.

Il gas è monoatomico, dato il valore di \bar{C}_V . Di conseguenza $\bar{C}_P = \bar{C}_V + R = \frac{5}{2}R$.

Per un gas ideale la variazione di energia interna è:

$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_V \cdot \Delta T = q_V \quad (\text{l'energia interna è uguale al calore scambiato a volume costante}).$$

Mentre la variazione di entalpia è:

$$\Delta H = n \cdot \bar{C}_P \cdot \Delta T = q_P \quad (\text{l'entalpia è uguale al calore scambiato a pressione costante}).$$

Dunque, se il volume è costante, la variazione di temperatura si può calcolare nel seguente modo:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{n \cdot \bar{C}_V} = \frac{q_V}{n \cdot \bar{C}_V} = \frac{100J}{3mol \cdot \frac{3}{2}R} = \frac{100J}{\frac{9}{2} \cdot 8.314JK^{-1}} = 2.67K.$$

Dunque, se la pressione è costante, la variazione di temperatura si può calcolare nel seguente modo:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{n \cdot \bar{C}_P} = \frac{q_P}{n \cdot \bar{C}_P} = \frac{100J}{3mol \cdot \frac{5}{2}R} = \frac{100J}{\frac{15}{2} \cdot 8.314JK^{-1}} = 1.60K.$$

Il gas raffredda meglio a pressione costante perché l'aumento di temperatura è minore.

Esercizio n. 6.2

Definire l'entalpia e dimostrare che la variazione di entalpia è il **calore scambiato a pressione costante**.

Svolgimento.

$H = U + PV$, differenziando:

$$dH = dU + d(PV)$$

$dH = dU + V \cdot dP + P \cdot dV$, dal Primo Principio della Termodinamica:

$dH = dq + dw + P \cdot dV + V \cdot dP$, a pressione costante $dP = 0$, inoltre è: $dw = -P \cdot dV$, per cui:

$$dH = dq_p = \text{calore scambiato a pressione costante.}$$

Esercizio n. 6.3

Una mole di gas ideale ($C_V = 15 \text{ J/K}$) si trova, a 273 K , in un cilindro la cui base ha un diametro di 37.8 cm ed è chiuso da un pistone ad un'altezza di 10 cm . Calcolare la pressione iniziale, la temperatura, pressione e volume finali del gas dopo l'**espansione irreversibile** contro 1 atm . Dimostrare che il processo è equivalente ad un'**espansione alla temperatura costante** di 273 K seguita da un raffreddamento al volume raggiunto costante (tracciare l'andamento di P contro V in un grafico).

Svolgimento.

Il volume del cilindro, prima dell'espansione, è dato da (il gas, all'inizio, occupa questo volume):

$V_i = \text{area base} \times \text{altezza} = \pi \cdot r^2 \cdot h$. Dunque:

$$V_i = \pi \cdot r^2 \cdot h = \pi \cdot \left(\frac{37.8}{2} \text{ cm}\right)^2 \cdot 10 \text{ cm} = 11216 \text{ cm}^3 = 11.216 \text{ dm}^3 = 11.216 \text{ L} = 0.011216 \text{ m}^3.$$

La pressione iniziale del gas è immediatamente ottenibile:

$$P_i = \frac{n \cdot R \cdot T_i}{V_i} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{11.216 \text{ L}} \cong 2 \text{ atm}.$$

Se l'espansione irreversibile avviene contro una pressione esterna di 1 atm , evidentemente la pressione finale sarà 1 atm .

Rimangono da trovare la temperatura ed il volume finali.

L'equazione di stato dei gas perfetti ci può essere di aiuto:

$$P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f,$$

tuttavia le incognite sono due. Dobbiamo trovare un'altra equazione che lega tra loro le due incognite T_f e V_f .

Nell'espansione adiabatica il gas compie un lavoro contro la pressione esterna di 1 atm. Questo lavoro è dato dall'equazione:

$$w = -P_{est} \cdot (V_f - V_i) = -P_f \cdot (V_f - V_i).$$

La variazione di energia interna è data dalla seguente equazione, sempre valida:

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_f - T_i).$$

Il calore scambiato è nullo, per cui: $\Delta U = w$. Possiamo, quindi, uguagliare le due equazioni appena trovate:

$$-P_f \cdot (V_f - V_i) = n \cdot C_V \cdot (T_f - T_i).$$

Risolvendo il sistema di due equazioni nelle due incognite T_f e V_f :

$$1) \quad P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f$$

$$2) \quad -P_f \cdot (V_f - V_i) = n \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$$

Si trova:

$$V_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{P_f}, \text{ da cui:}$$

$$T_f = \frac{n \cdot C_V \cdot T_i + P_f \cdot V_i}{n(C_V + R)} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K} + 101325 \text{ Pa} \cdot 0.011216 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot (15 + 8.314) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 224 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{P_f} = 18.38 \text{ L}.$$

L'espansione adiabatica porta da (i) $P_i = 2 \text{ atm}$ e $V_i = 11.22 \text{ L}$ a (f) $P_f = 1 \text{ atm}$ e $V_f = 18.38 \text{ L}$.

Un'espansione isoterma ($\Delta U = 0$) fino ad un punto (2) di coordinate P_2 , $T_i = 273 \text{ K}$, $V_f = 18.38 \text{ L}$ avviene compiendo un lavoro sull'ambiente pari a (per il calcolo consideriamo un'espansione reversibile):

$$\delta w = -P \cdot dV; \quad \text{integrando:} \quad w = -\int_i^f P \cdot dV = -\int_i^f \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \int_i^f \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

$$w = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = -1120 \text{ J}.$$

Dal punto (2) al punto (f) si ha un raffreddamento del gas. La temperatura diminuisce fino a $T_f = 224\text{ K}$, la pressione diminuisce fino al valore $P_f = 1\text{ atm}$, mentre il volume resta costante.

$$\Delta U_{2f} = n \cdot C_V \cdot \Delta T_{2f}.$$

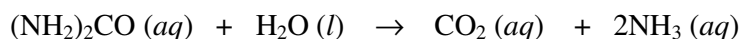
La somma di questi due processi dà:

$$\Delta U_{if} = \Delta U_{i2} + \Delta U_{2f} = 0 + n \cdot C_V \cdot \Delta T_{2f} = n \cdot C_V \cdot \Delta T_{2f} = n \cdot C_V \cdot \Delta T_{if}.$$

Per il processo adiabatico da (i) a (f) abbiamo visto: $\Delta U_{if} = n \cdot C_V \cdot \Delta T_{if}$.

Esercizio n. 6.4

Per l'idrolisi dell'urea in soluzione acquosa:



$$C_P (\text{urea})_{aq} = 93.14\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$C_P (\text{NH}_3)_{aq} = 110\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$C_P (\text{CO}_2)_g = 37.10\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$C_P (\text{H}_2\text{O})_l = 75.3\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

(grandezze molari).

$$\Delta_f H^\circ (\text{urea})_{aq} = -317.77\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3)_{aq} = -80.71\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2)_g = -413.80\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})_l = -285.85\text{ kJ mol}^{-1}.$$

- Calcolare la **variazione di entalpia standard** e quella a 60°C e dire se la reazione è esotermica o endotermica;
- Calcolare la variazione di **energia interna standard** ed il **lavoro di volume**.

Svolgimento.

Per la variazione di entalpia standard:

$$\Delta_r H = \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2\text{ aq}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3\text{ aq}) - \Delta_f H^\circ (\text{urea aq}) - \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O l})$$

$$\Delta_r H = -413.80\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot (-80.71)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-317.77)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-285.85)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$\Delta_r H = \mathbf{28.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

Per la variazione di entalpia a 60°C , utilizziamo la legge di Kirchhoff:

$$\Delta_r H^{333} - \Delta_r H^{298} = \Delta C_p \cdot \Delta T,$$

$$\Delta_r H^{333} = \Delta_r H^{298} + \Delta C_p \cdot \Delta T = \Delta_r H^{298} + (2 \cdot C_{p_{NH_3}} + C_{p_{CO_2}} - C_{p_{urea}} - C_{p_{H_2O}}) \cdot \Delta T$$

$$\Delta_r H^{333} = 28.4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (2 \cdot 110 + 37.10 - 93.14 - 75.3) \cdot 35 \text{ K} = \mathbf{31.5 \text{ kJ}} .$$

La reazione è **endotermica**.

Il lavoro di volume è praticamente nullo (reazione in soluzione), per cui la variazione di energia interna standard è uguale alla variazione di entalpia standard. Infatti:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV) = \Delta_r U + (PV_{prod} - PV_{reag}) ,$$

Nelle reazioni che coinvolgono solidi o liquidi si ha:

$$PV_{prod} = PV_{reag} , \quad \text{quindi:}$$

$$\Delta_r H \cong \Delta_r U .$$

Esercizio n. 6.1

L'aria umida, a livello del mare, ha la seguente composizione in peso percentuale:

N₂: 75.52 (PM = 28.0)

O₂: 23.15 (PM = 32.0)

Ar: 1.28 (PM = 39.9)

CO₂: 0.04 (PM = 44.0)

Calcolare la pressione parziale del vapore acqueo in condizioni ideali.

Svolgimento.

La pressione parziale di un gas, in una miscela di gas diversi, è data dalla **legge di Dalton**: essa afferma che la pressione totale è data dalla somma delle singole pressioni parziali.

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i ,$$

Dunque, la pressione parziale del gas 1 è data dalla:

$$P_1 = P_{tot} \cdot x_1 ,$$

ove x_1 è la frazione molare del gas 1.

$$\text{Dunque:} \quad \text{moli} = \frac{\text{massa}(g)}{PM} ,$$

$$\text{moli}_{N_2} = \frac{75.52}{28} = 2.697 ,$$

$$moli_{O_2} = \frac{23.15}{32} = 0.723,$$

$$moli_{Ar} = \frac{1.28}{39.9} = 0.032,$$

$$moli_{CO_2} = \frac{0.04}{44} = 0.001.$$

La somma delle percentuali in peso dà: 99.99%. Questo significa che 0.01% è il contenuto in vapore d'acqua.

$$moli_{H_2O} = \frac{0.01}{18} = 5.55 \cdot 10^{-4}.$$

Le moli totali sono dunque: $2.697 + 0.723 + 0.032 + 0.001 + 5.55 \cdot 10^{-4} \cong 3.45$

La frazione molare del vapore d'acqua è:

$$x_{H_2O} = \frac{5.55 \cdot 10^{-4}}{3.45} = 1.61 \cdot 10^{-4}.$$

E la pressione parziale (1 atm è la pressione totale al livello del mare):

$$P_{H_2O} = P_{tot} \cdot x_{H_2O} = 1atm \cdot 1.61 \cdot 10^{-4} = 1.61 \cdot 10^{-4} atm.$$

Esercizio n. 6.2

Definire l'energia interna e l'entalpia e dimostrare che per un gas ideale è: $C_p > C_v$.

Svolgimento.

Definizione di energia interna: $dU = dw + dq$;

Definizione di entalpia: $dH = dU + d(PV)$;

$$dU = C_v \cdot dT,$$

$$dH = C_p \cdot dT. \text{ Quindi:}$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + nR \cdot dT$$

$$C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + nR \cdot dT$$

$$C_p \cdot dT = (C_v + nR) \cdot dT$$

$$C_p = (C_v + nR),$$

e, dato che nR è sempre positivo, risulta dimostrato che $C_p > C_v$.

Esercizio n. 6.3

Enunciare il Secondo Principio della Termodinamica (enunciato di Thomson) indicando nello schema generale di una macchina termica i flussi di calore e lavoro.

Ricavare il **rendimento ideale** della macchina termica di Carnot che lavora tra 1500°C e 25°C e il lavoro che essa compie utilizzando una fonte di calore $q_1 = 15 \text{ kJ}$.

Svolgimento.

Enunciato di Thomson: è impossibile in un processo ciclico assorbire calore da un corpo caldo e trasformarlo in lavoro senza trasferirne una parte ad un corpo freddo.

$$T_{alta} = 1773\text{K}, \quad T_{bassa} = 298\text{K}.$$

$$\eta_0 = \frac{w}{q_1} = \frac{T_{alta} - T_{bassa}}{T_{alta}} = \frac{1773\text{K} - 298\text{K}}{1773\text{K}} = 0.83.$$

$$\text{Infine: } w = \eta_0 \cdot q_1 = 0.83 \cdot 15\text{kJ} = 12.47\text{kJ}.$$

Esercizio n. 6.4

Una mole di aria a 25°C e a *pressione atmosferica* si **espande adiabaticamente** da 0.5L a 1.0L e la sua temperatura diminuisce di 1.7 gradi.

- Calcolare la **capacità termica** dell'aria esprimendo il suo valore in J K^{-1} .
- Calcolare la **variazione di entropia** dell'aria.

Svolgimento.

Il lavoro di volume nell'espansione (contro la pressione esterna di 1 atm) è dato dalla:

$$w = -P_{ex} \cdot \Delta V = -1\text{atm} \cdot (1.0\text{L} - 0.5\text{L}) = -0.5\text{L} \cdot \text{atm}$$
$$w = -50.65\text{Joule}.$$

Dal momento che l'espansione è adiabatica ($q = 0$) si ha: $\Delta U = q + w = w = -50.65\text{Joule}$.

Dalla $\Delta U = C_v \cdot \Delta T$, possiamo calcolare la capacità termica:

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{-50.65\text{J}}{-1.7\text{K}} = 29.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La variazione di entropia è data dalla:

$$\Delta S = C_v \cdot \ln \frac{T_f}{T_i} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = 29.8 J \cdot K^{-1} \cdot \ln \frac{296.3}{298} + 1 mol \cdot 8.314 J \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot \ln \frac{1.0 L}{0.5 L} = 5.59 J \cdot K^{-1}$$

Esercizio n. 6.5

Il ΔH di **combustione** dell'etanolo a $25^\circ C$ è $-1368 kJ mol^{-1}$ e le capacità termiche **molari** a pressione costante di reagenti e prodotti sono:

$$C_p (\text{EtOH})_g = 65.4 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$C_p (\text{O}_2) = 29.4 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2) = 37.1 J K^{-1} mol^{-1}$$

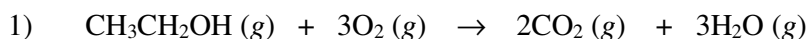
$$C_p (\text{H}_2\text{O})_g = 33.6 J K^{-1} mol^{-1}$$

Per la reazione di **combustione** dell'**etanolo gassoso** a $100^\circ C$ scrivere la reazione bilanciata e calcolare:

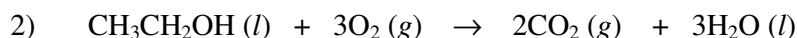
- Il ΔH° di **combustione**, conoscendo i ΔH° di **evaporazione** dell'acqua ($41.7 kJ mol^{-1}$) e dell'etanolo ($41.0 kJ mol^{-1}$) a $25^\circ C$,
- Il **lavoro di volume**, ipotizzando che i gas si comportino idealmente.

Svolgimento.

La reazione, bilanciata, di combustione dell'etanolo gassoso è:

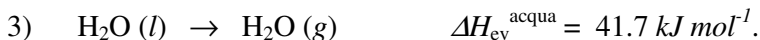


La reazione di combustione dell'etanolo a $25^\circ C$ (stato liquido) è:



$$\Delta H_L^{25} = -1368 kJ mol^{-1} \text{ (a } 25^\circ C\text{)}.$$

Le reazioni di evaporazione dell'acqua e dell'etanolo sono:



Il ΔH° di **combustione** della reazione 2) a $100^\circ C$ si può trovare applicando la legge di Kirchhoff tra le temperature di $25^\circ C$ e $100^\circ C$:

$$\Delta H_L^{100} - \Delta H_L^{25} = \Delta C_p \cdot (100 - 25)$$

$$\Delta H_L^{100} = \Delta H_L^{25} + \Delta C_p \cdot (100 - 25) \quad **$$

Si osservi che la reazione 1) si ottiene dalla legge di Hess (a 100°C):

reazione (1) = reazione (2) + 3 × reazione (3) – reazione (4)

$$\Delta H_G^{100} = \Delta H_L^{100} + 3 \cdot \Delta H_{ev}^{acqua} - \Delta H_{ev}^{etan ol}$$

$$\Delta H_L^{100} = \Delta H_G^{100} - 3 \cdot \Delta H_{ev}^{acqua} + \Delta H_{ev}^{etan ol} . \quad *** \quad \text{Quindi, mettendo insieme la ** con la *** si ottiene:}$$

$$\Delta H_G^{100} - 3 \cdot \Delta H_{ev}^{acqua} + \Delta H_{ev}^{etan ol} = \Delta H_L^{25} + \Delta C_p \cdot (100 - 25), \quad \text{e infine:}$$

$$\Delta H_G^{100} = \Delta H_L^{25} + \Delta C_p \cdot (100 - 25) + 3 \cdot \Delta H_{ev}^{acqua} - \Delta H_{ev}^{etan ol}$$

$$\Delta H_G^{100} = -1368 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (2 \cdot 37.1 + 3 \cdot 33.6 - 65.4 - 3 \cdot 29.4) \cdot 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 75 \text{K} + \\ + 3 \cdot 41.7 \text{kJmol}^{-1} - 41 \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_G^{100} = -1368 + 1.6 + 84 = -1282 \text{kJ} .$$

Per quanto riguarda il lavoro di volume (per la reazione 1) si osserva che:

da 4 moli di gas si producono 5 moli di gas.

$$w = -P_{ex} \cdot \Delta V .$$

Dalla: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, differenziando: $d(P \cdot V) = d(n \cdot R \cdot T)$. A pressione e temperatura costanti si ha:

$$P \cdot \Delta V = RT \cdot \Delta n . \quad \text{Quindi:}$$

$$w = -RT \cdot \Delta n = -8.314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 373 \text{K} \cdot 1 \text{mol} = -3101 \text{J} .$$
