



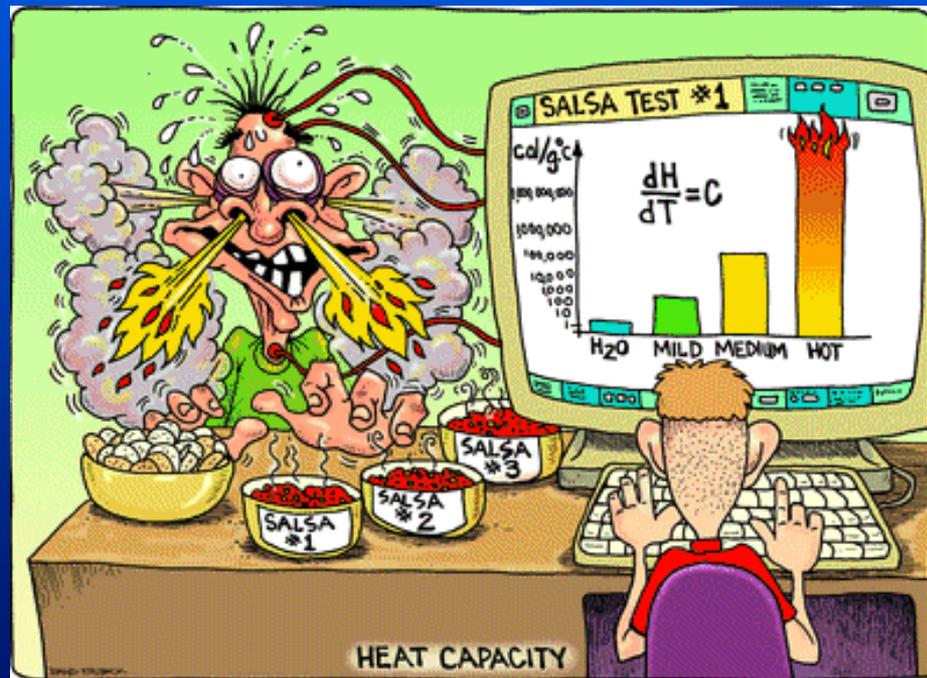
# Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

## Termodinamica Chimica



Calorimetria



dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>



# Calorimetria

---

- Che cosa succede quando scaldiamo un corpo?  
Questo **aumenta** la propria **temperatura**.
- Osserviamo anche il contrario: raffreddando un corpo questo **diminuisce** la propria **temperatura**.
- Fissata la quantità di **calore scambiato**, come posso sapere di **quanto cambia la temperatura**?  
Questa è la domanda cui la calorimetria vuole rispondere



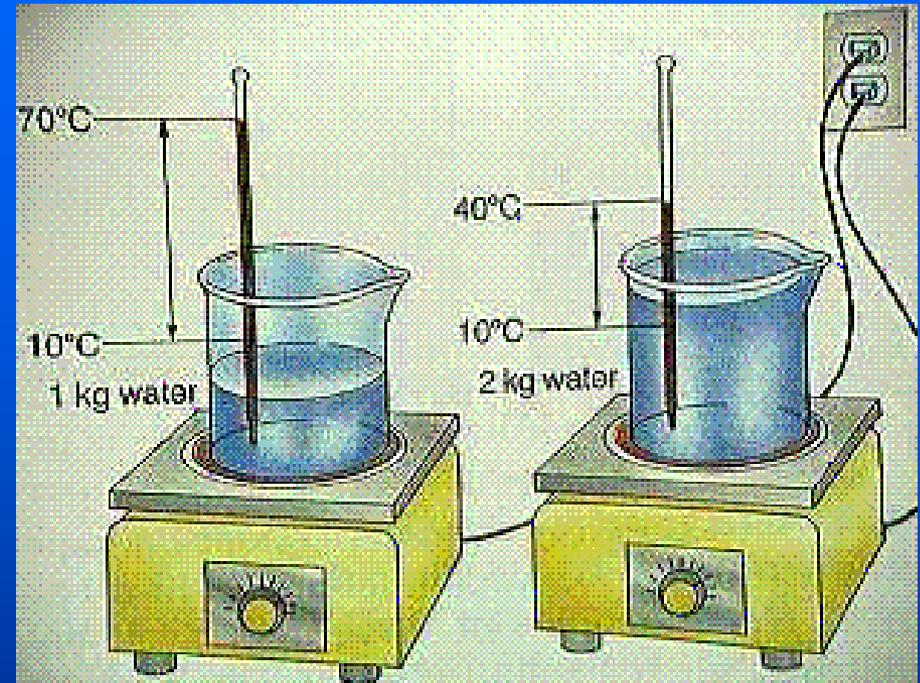
# Calorimetria: Esperimento 1

Prendiamo un termometro, una pentola contenente un litro d'acqua e poniamola su un fornello.

Misuriamo la temperatura iniziale dell'acqua e poi accendiamo il gas per un minuto. Spegliamo il gas e misuriamo la nuova temperatura.

Ora prendiamo una pentola con una quantità doppia d'acqua, alla stessa temperatura iniziale, e manteniamo acceso il fornello per lo stesso tempo.

La temperatura finale è inferiore.



L'aumento di Temperatura dipende dalla quantità di sostanza che scaldiamo



# Domande da porsi...

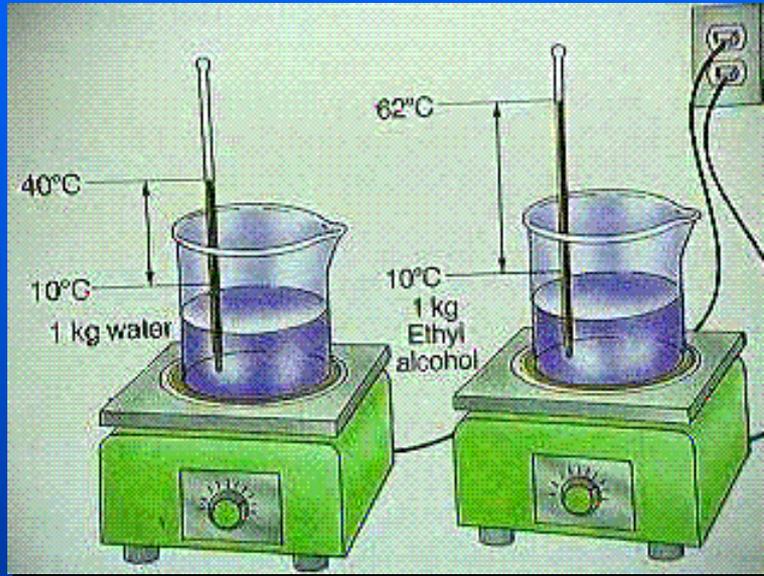
---

1. E se prendessimo un Kg, di una sostanza diversa? Olio ad esempio, oppure alcool ?
2. E se ripetessimo l'esperimento partendo da acqua molto fredda? Diciamo a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ? Oppure da acqua già molto calda?  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ad esempio.
3. E se ripetessi l'esperimento in alta montagna o al mare?
4. E cosa succede se l'acqua inizia a bollire?
5. E se ci fosse la luna piena? E se avessi la cravatta rossa? E se l'esperimento lo avesse compiuto mio zio? E se invece di bruciare una candela intera, la divido in due e brucio due mezze candele contemporaneamente?



# Troviamo le Risposte...

1. Eseguiamo l'esperimento 1 e troviamo che...



il  $\Delta T$  e' diverso

il  $\Delta T$  quindi dipende dalla quantita' di sostanza ma anche dal tipo

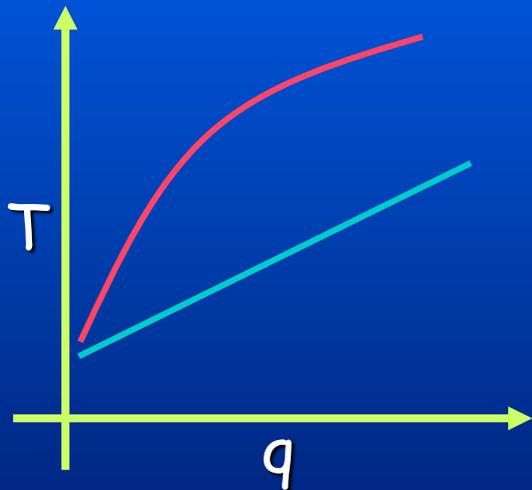
2. Eseguiamo anche il secondo esperimento (diversa  $T$  iniziale) e il terzo, e troviamo che...

il  $\Delta T$  e' diverso



# Costruiamo la teoria...

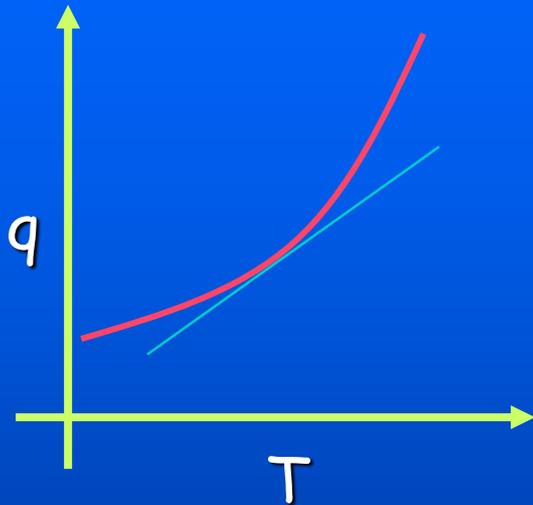
- Iniziamo a costruire matematicamente la calorimetria.
- Introduciamo una funzione che correli la temperatura al calore scambiato.



- Non preoccupiamoci per ora delle unita' di misura
- Ci aspettiamo un grafico crescente...
- ... ma non lineare
- ... e il calore non e' una funzione di stato ...
- ... meglio invertire gli assi



# Costruiamo la teoria



- **NON** stiamo cambiando l'esperimento
- Consideriamo il calore come funzione della temperatura  $q = f(T)$ .
- Se il grafico fosse rettilineo, dovrei avere una funzione lineare  $q = C\Delta T$

- Considero quindi il calore infinitesimo  $dq = CdT$

$$\frac{dq}{dT} = C$$

$C$  e' chiamata **Capacita' Termica** e in generale dipende da  $T$  e  $p$

$$C = C(p, T)$$



# Capacità Termica

---

- La Capacità Termica è una proprietà di ogni sostanza
- La conoscenza dei valori di capacità termica di vari materiali, ha grandi applicazioni pratiche e tecnologiche.
- La Capacità Termica dipende dal processo
- La Capacità Termica dipende dalla quantità di sostanza
- Grande  $C$ , piccolo aumento di  $T$  per tanto calore scambiato



# Capacità Termiche Molari a 298 K

---

- Per ottenere un valore indipendente dalla quantità di sostanza, possiamo usare la Capacità Termica Molare

■ Al	24	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
■ NaCl	50	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
■ SiO <sub>2</sub>	73	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
■ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	75	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
■ H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	33	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>



# Capacità Termica e Calore Specifico

---

- **Capacità Termica Specifica** - Quantità di calore necessario per innalzare 1 grammo di sostanza di 1 °C
- Chiamata anche **calore specifico** (non più usato in chimica)
- L'acqua ha una capacità termica specifica enorme, rispetto ad altre sostanze comuni.



# Caloria

- Una **caloria** è definita come la quantità di calore necessaria per innalzare 1 grammo di acqua pura di 1 °C
- Una **Caloria**, con la **C** maiuscola, di solito si usa per indicare il contenuto energetico dei cibi. E' in realtà una Kilocaloria:
  - 1 Caloria = 1 Kilocaloria = 1000 cal
  - 4.184 J = 1 cal

Nutrition Facts	
Serving Size 1 cup (228g)	
Amount Per Serving	
Calories 260	Calories from Fat 120
% Daily Value*	
<b>Total Fat</b> 13g	<b>20%</b>
<b>Saturated Fat</b> 5g	<b>25%</b>
<b>Cholesterol</b> 30 mg	<b>10%</b>
<b>Sodium</b> 660mg	<b>28%</b>
<b>Total Carbohydrate</b> 31g	<b>10%</b>
Dietary Fiber 0g	0%
Total Sugars 15g	
Added Sugars 10g	25%
<b>Protein</b> 5g	
Vitamin A 4%	Vitamin C 2%
Calcium 15%	Iron 4%

\*Percent daily values are based on a diet of 2,000 calories per day.



# Mistero



*Perché rischiamo di ustionarci con le patate bollite ma non con quelle fritte? Questo nonostante le patate fritte friggano ad una temperatura molto più elevata (l'olio all'ebollizione può raggiungere anche i 190 °C)*





# Mistero



*Watson:*

*Perché il clima marino invernale è mite?*





# Energia Interna

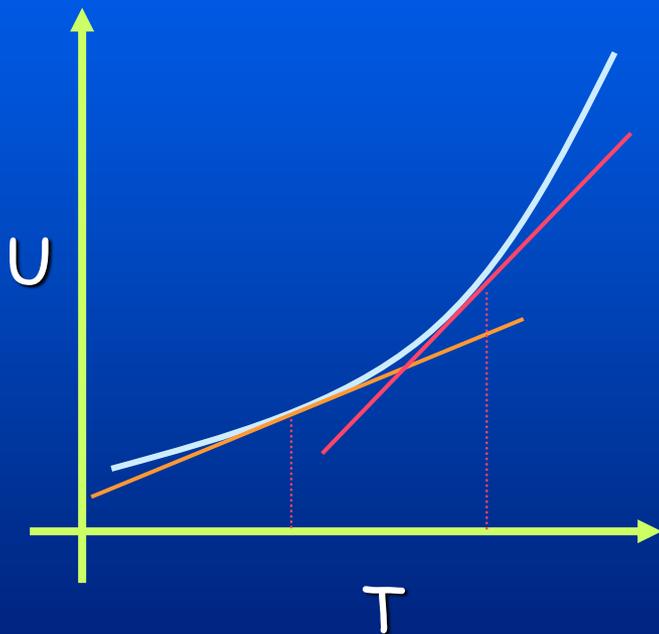
---

- Fissata la composizione, vi sono solo due variabili indipendenti.
- Il primo principio della termodinamica aggiunge la variabile energia interna  $U$ . È ancora vero però che solo due variabili tra le quattro ( $p, V, T, U$ ) sono indipendenti.
- Possiamo considerare l'energia interna come funzione di  $T$  e  $V$ , o di  $p$  e  $T$  ad esempio, anche se non ne conosciamo l'espressione  $U = U(T, V)$
- La Termodinamica Non ci fornisce l'espressione



# Le Proprieta' di U

- Consideriamo  $U$  come funzione di  $T$  e  $V$ .  $U=U(V,T)$  studiamo un processo a  $V = \text{costante}$



$$dU = C_V dT$$

Fissiamo la temperatura di un corpo e immaginiamo di innalzare questa temperatura di una quantità infinitesima  $dT$ . **A volume costante**, il corpo innalzerà la sua energia interna di un infinitesimo  $dU$ . La costante di proporzionalità che lega i due infinitesimi si chiama *Capacità Termica a volume costante* e si indica con  $C_V$

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



# Capacità Termica a Volume Costante

---

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

$C_V$  : *Capacità Termica a volume costante*

$$C_{V,m}$$

*Capacità Termica Molare a volume costante*

- Grande  $C$ , piccolo aumento di  $T$  per tanto calore scambiato



# Gas Ideale Monoatomico

---

- Per un gas ideale monoatomico

$$U(T) = U(0) + \frac{3}{2} nRT$$

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

$$C_{V,m} = 3/2 R = 12.5 \text{ J/mol K}$$



# Primo Principio

---

- Consideriamo il primo principio in forma differenziale

$$dU = dq + dw$$

- Nel lavoro infinitesimo, e' incluso qualsiasi tipo di lavoro, ma in chimica consideriamo quasi esclusivamente il lavoro di espansione
- Non necessariamente ad espandersi e' un gas



# Calore ed Energia Interna

- Supponiamo che il sistema non compia alcun lavoro. Allora  $dU = dq$  e per un cambiamento finito

$$\Delta U = q$$

1. Non ho scritto  $\Delta q$  ma semplicemente  $q$ : il calore non è una funzione di stato ed è privo di senso considerare una differenza di calore tra uno stato iniziale e uno stato finale. Possiamo solo parlare di calore trasferito durante tutto il processo.
2. Questa equazione ci permette di calcolare le variazioni d'energia interna di un sistema che non compie lavoro (ad esempio un sistema a volume costante).



# Energia Interna e Calore

- Consideriamo un processo isocoro  
( $V = \text{costante}$ )

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

$$dU = C_V dT$$

Vale SOLO per un processo isocoro

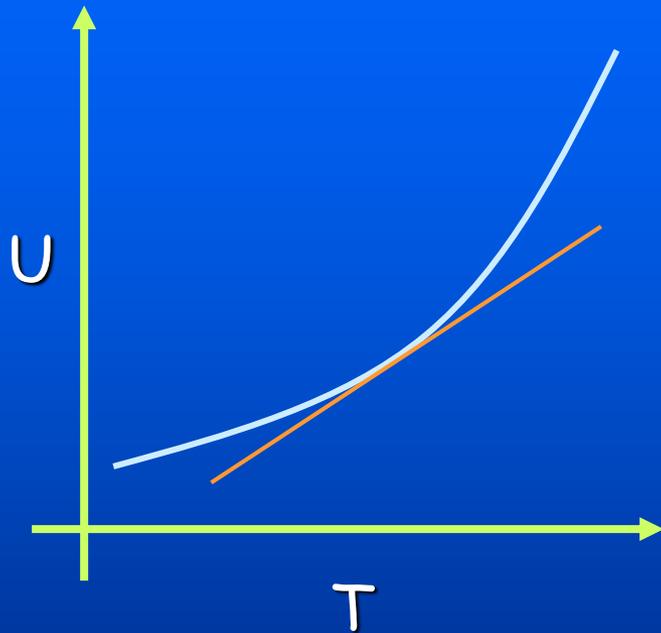
- ...e una variazione finita di temperatura

$$\Delta U = q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \longrightarrow \quad \Delta U = q_V \cong C_V \Delta T$$

Se  $C_V \approx \text{costante}$



# Energia Interna



- $C_V$  e' la pendenza della tangente

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$$

se l'intervallo di temperatura è grande, non posso considerare costante  $C_V$  e **NON VALE** la formula

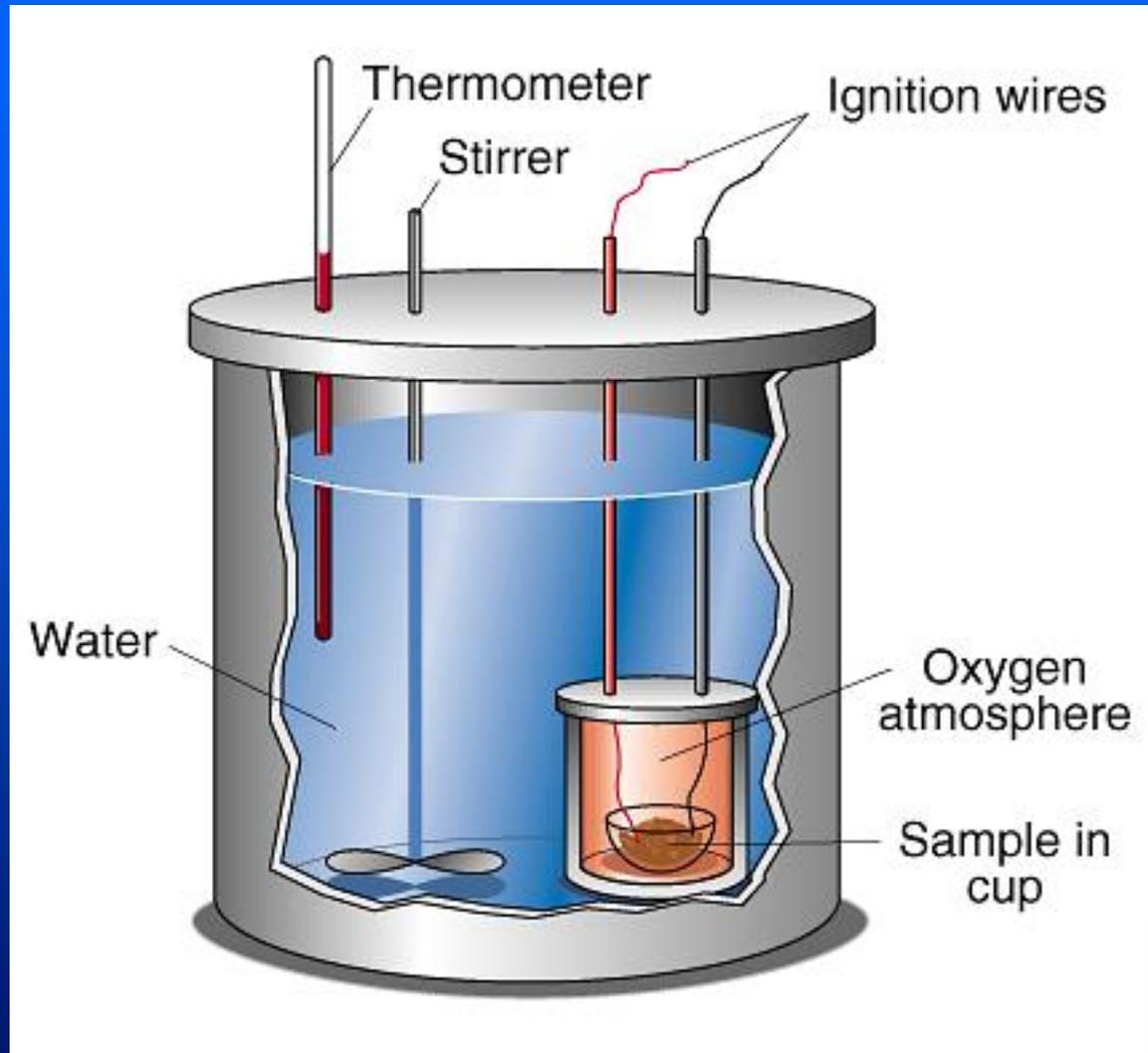
$$\Delta U \cong C_V \Delta T$$

$$C_V = a + bT + c/T^2$$



# Calorimetro

- L'energia interna non è accessibile direttamente
- Per misurare il calore scambiato in un processo a volume costante, si usa un **Calorimetro**





# Calore Scambiato a pressione costante

---

- Abbiamo visto che il calore scambiato da un sistema a volume costante è pari alla variazione di una funzione di stato: l'**Energia Interna**
- In Chimica tuttavia, è più comune lavorare a pressione costante.

- Dal primo principio 
$$dU = dq + dw$$

- Consideriamo del lavoro di espansione reversibile

$$dU = dq - pdV$$



# Calore Scambiato a pressione costante

---

$$q_p = \int_{U_i}^{U_f} dU + \int_{V_i}^{V_f} p dV = (U_f - U_i) + (pV_f - pV_i)$$

■ riarrangiando

$$q_p = (U_f + p_f V_f) - (U_i + p_i V_i)$$

Stato finale

Stato iniziale



# Entalpia

---

- Definiamo l'Entalpia come

$$H = U + pV$$

- L'Entalpia è una **funzione di stato** in quanto somma di funzioni di stato.
- Una volta era chiamata **contenuto di calore**
- $\Delta H = H_f - H_i$
- Calcoliamo la variazione infinitesima

$$dH = dU + pdV + Vdp$$



# $dH$ e $\Delta H$

---

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

- ✓ Utilizziamo ora il primo principio

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

- ✓ Per un sistema in equilibrio in un processo reversibile

$$dH = dq - pdV + pdV + Vdp = \dots$$

$$\dots = dq + Vdp$$



# Calore e Entalpia

---

$$dH = dq + Vdp$$

- in condizioni di pressione costante  $dp = 0$  ...

$$dH = dq$$

- Quindi il **calore infinitesimo** scambiato a pressione costante è pari alla **variazione infinitesima di Entalpia**
- Per una variazione finita, a pressione costante..

$$\Delta H = q_p$$



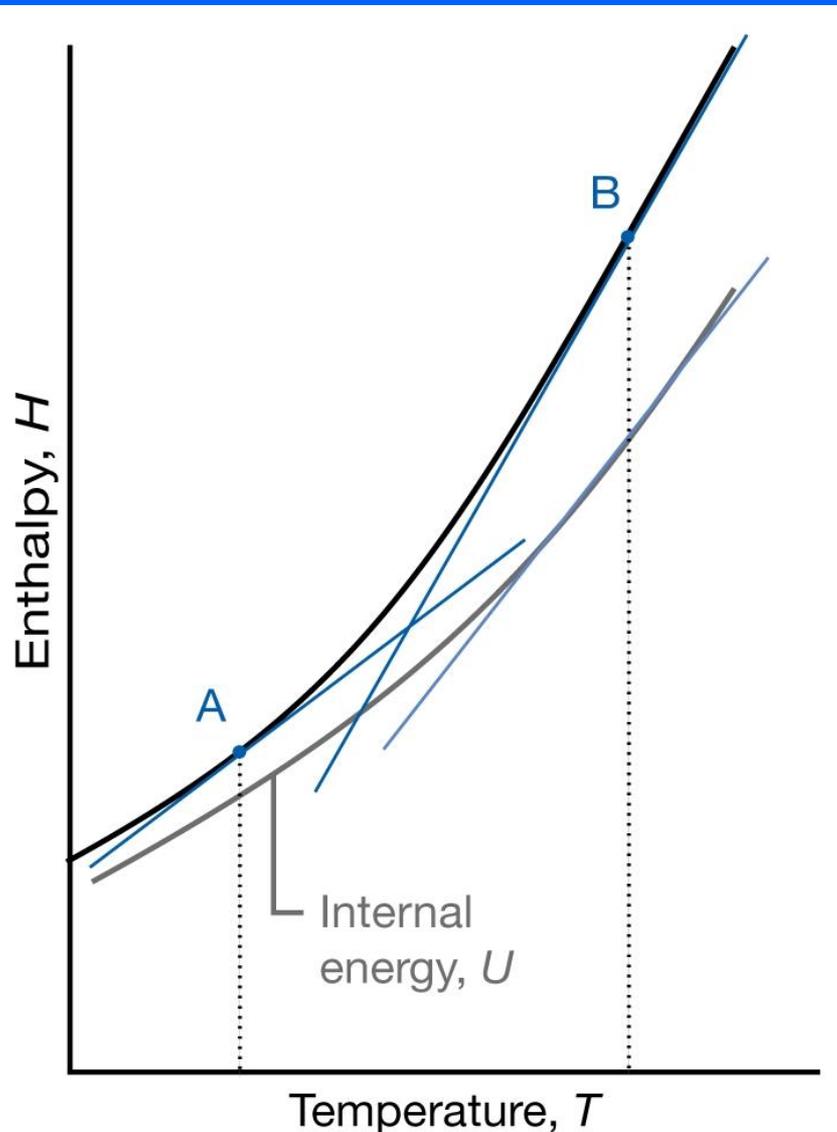
# $\Delta H$ Per un gas ideale

---

- $H = U + pV$
- $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 
  - Per un gas ideale,  $pV = nRT$
  - allora  $\Delta(pV) = \Delta(nRT)$
  - Ma  $\Delta(nRT) = nR\Delta T$
- Ma per un processo isoterma
  - $\Delta U = 0$
  - $nR\Delta T = 0$
- Quindi  $\Delta H = 0$



# $C_p$ , Capacità Termica a Pressione Costante



- Analogamente a quanto fatto per  $C_v$  definiamo la Capacità Termica a pressione costante

$$C_p = \left( \frac{dq}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



# Entalpia

- In un certo senso, l'Entalpia non è una funzione termodinamica "fondamentale". È una nostra comoda invenzione, dovuta al fatto che viviamo su un pianeta dove la pressione è praticamente costante.
- Se incontrassimo dei Chimici alieni, che vivono su un pianeta dove la pressione subisce forti variazioni in poco tempo, probabilmente la loro Termodinamica conterrebbe  $U$  ma non  $H$





# Calore e Entalpia

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- Consideriamo un processo isobaro ( $p = \text{costante}$ )

$$dH = C_p dT$$

Vale SOLO per un processo isobaro

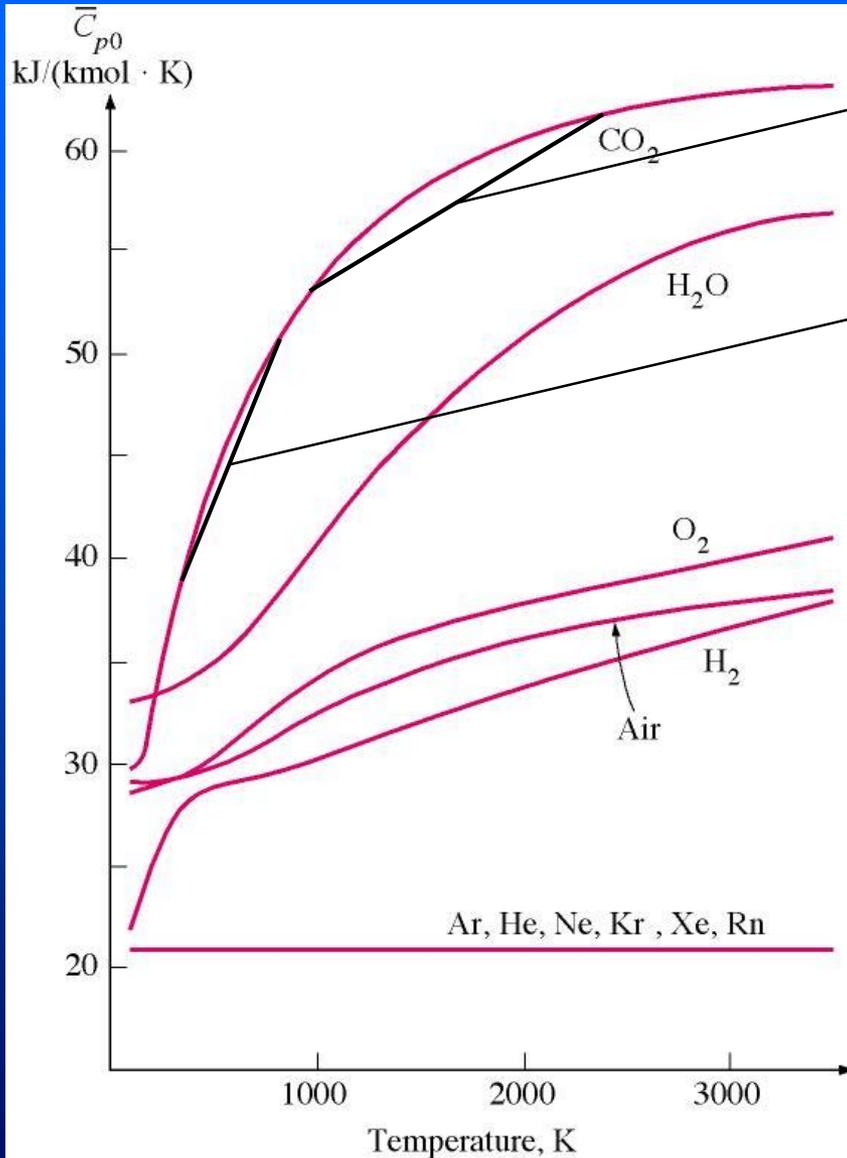
- ... e una variazione finita di temperatura

$$\Delta H = q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \longrightarrow \quad \Delta H \cong C_p \Delta T$$

Se  $C_p \approx \text{costante}$



# Capacità Termica



- Approssimazione lineare insoddisfacente
- Buona approssimazione
- Una formula empirica è

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

- Perché i gas nobili hanno una curva costante?



# $C_p$ e $C_v$

---

- Di solito i sistemi si espandono se riscaldati a  $p = \text{costante}$ .
- L'energia fornita
  - Aumenta l'energia interna
  - Viene spesa per produrre il lavoro di espansione
- L'aumento di temperatura sarà minore rispetto ad un processo a  $V = \text{costante}$      $\Delta U = q_v$



$$C_p > C_v$$



# $C_p$ e $C_v$ per un gas ideale

---

- $H = U + pV$
- Per un gas ideale monoatomico,  $pV = nRT$
- Quindi  $H = U + nRT$
- Deriviamo ambo i membri rispetto alla Temperatura

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

- Quindi  $C_{p,m} = C_{v,m} + R = 3/2 R + R = 5/2 R$



$$U = U(V, T)$$

---

- Consideriamo  $U$  funzione di  $V$  e  $T$

$$U = U(V, T)$$

- Calcoliamo la variazione infinitesima totale (differenziale totale)

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$



$$U = U(V, T)$$

---

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

- Riconosciamo qualcosa?

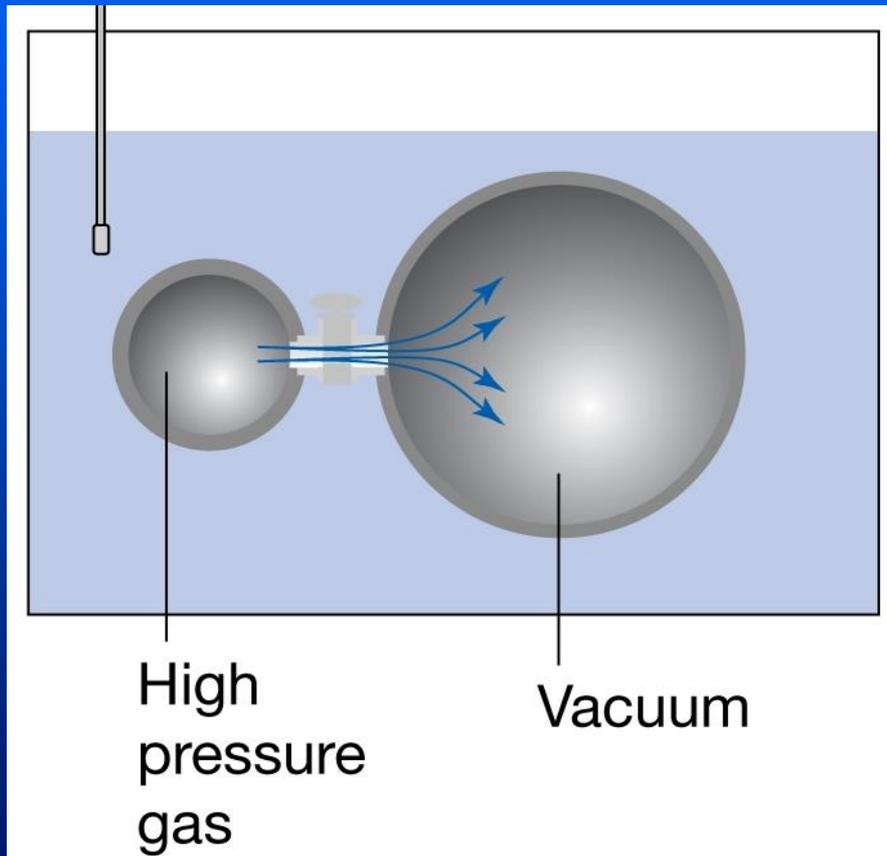
$$dU = C_V dT + \pi_T dV$$

- $\pi_T$ : pressione interna



# L'esperimento di Joule

- Joule penso' di **misurare**  $\pi_T$  mediante una espansione di un gas nel vuoto, misurando l'aumento di temperatura



$$\Delta U = q + w$$

- Il gas si espande nel vuoto

$$w = 0$$

- Joule non riscontrò aumento di temperatura

$$q = 0$$

- quindi

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$U = U(T)$$



$$U = U(V, T)$$

---

- Per un gas ideale  $U = U(T)$  e quindi

$$\pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

- $\pi_T$ : pressione interna. Zero per un gas ideale



$$H = H(p, T) = H(U, T) = H(p, V) = \dots$$

---

- Anche  $H$  deve essere esprimibile in funzione delle altre variabili termodinamiche
- Possiamo supporre  $H(p, T)$  e allora

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

- Oppure possiamo considerare  $H(U, T)$  e allora

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_U dT + \left( \frac{\partial H}{\partial U} \right)_T dU$$



# $\Delta H$ e $\Delta U$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$= \Delta U + P_f V_f - P_i V_i$$

$$= \Delta U + (P_i + \Delta P)(V_i + \Delta V) - P_i V_i$$

$$= \Delta U + P_i \Delta V + V_i \Delta P + \Delta P \Delta V$$

- Il cambiamento di volume per un processo che coinvolge liquidi o solidi e' di solito trascurabile. Quindi in prima approssimazione possiamo trascurare  $\Delta V$  ottenendo

$$\Delta H \approx \Delta U + V_i \Delta P$$

- Per un solido o un liquido,  $C \approx C_p \approx C_v$



# Differenziali

---

- Calcoliamo il differenziale totale di una generica funzione  $f(x,y)$

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) dy$$

- Il teorema di Schwartz dice che

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)$$



# Differenziali Esatti

---

- Un differenziale **esatto** e' un differenziale totale di una generica funzione  $f(x,y)$
- Come faccio a sapere se  $df = x y^2 dx + 3 y dy$  e' esatto?

$$\frac{\partial}{\partial y}(xy^2) = 2xy \neq \frac{\partial}{\partial x}(3y) = 0$$

- Il teorema di Schwartz ci dice che il differenziale **non e' esatto**.



# Differenziali Esatti

---

- **TEOREMA:** per un differenziale esatto, l'integrale

$$\int_A^B df$$

Non dipende dal cammino percorso, ma solamente dal punto iniziale e da quello finale.

- Le variazioni infinitesime di funzioni di stato sono differenziali esatti.

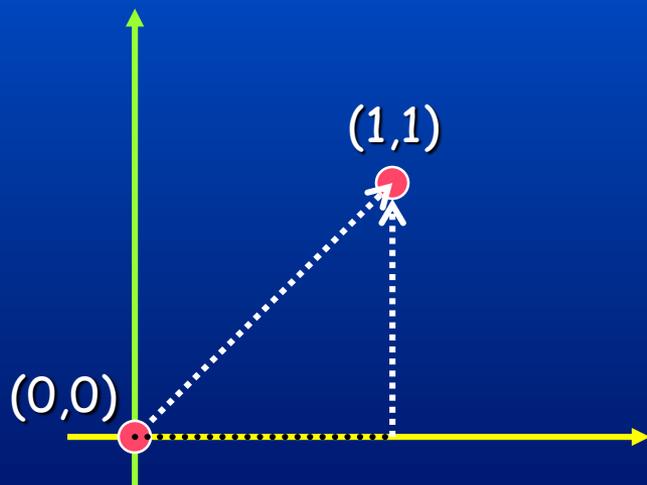


# Esercizio



- $df = x y^2 dx + 3 y dy$
- verificare che questo differenziale non è esatto calcolando l'integrale seguendo due cammini diversi.

$$\int_{(0,0)}^{(1,1)} df$$



In un caso spezzate l'integrale in due. Nell'altro caso, assumete  $x = y$  e calcolate un unico integrale



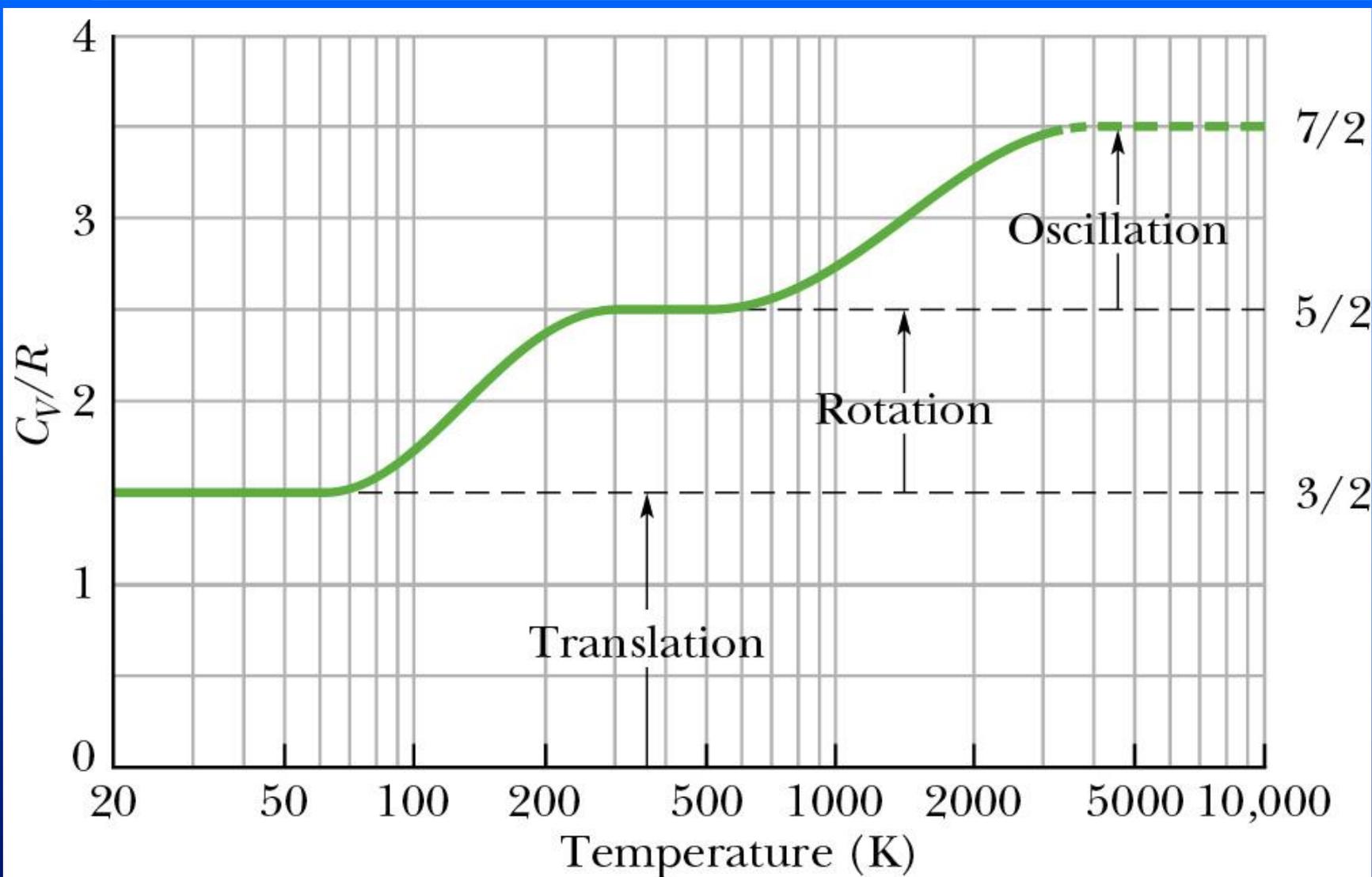
# Gradi di Liberta'

---

- La relazione  $C_v = (3/2)R = 12.5 \text{ J/mol K}$  e' in accordo con gli esperimenti solo per i gas monoatomici
- Per i gas poliatomici l'energia puo' essere immagazzinata anche come energia rotazionale



# Energia Interna di $H_2$





# Calore Scambiato e Processi vari

---

- Finora abbiamo assunto che l'unico effetto di un assorbimento di calore da parte di un sistema sia l'innalzamento della temperatura.
- Esistono però altre possibilità
  - Reazioni Chimiche
  - Cambiamenti di Fase.



# Quiz



Dall'ebollizione, gli spaghetti ci mettono 8 minuti a cuocere a fuoco medio. Raddoppiando la quantità di gas, in quanti minuti sarà pronto in tavola?

Ancora 8 minuti, perchè la temperatura, arrivata a  $100^{\circ}\text{C}$ , non aumenta più.



# Profilo di Calore

Durante un cambiamento di fase, la temperatura rimane costante.

Il calore fornito serve a rompere i legami molecolari

