

TERMODINAMICA CHIMICA: - parte 1

1° PRINCIPIO – ENTALPIA – CICLI – ESERCIZI SVOLTI –

versione#B2 Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

INDICE: [CARATTERISTICHE](#) – [0°PRINC.](#) – [1°PRINC.](#) – [ENTALPIA](#) – [CICLI](#) – [ESERCIZI](#) – [APPENDICI](#) – [MACCHINA N.WATT](#) –

GENERALITA':

La termodinamica applica concetti di portata generale a sistemi, valutando le variazioni o scambi di energia che accompagnano trasformazioni di vario genere (variazione di legami e altro); ma essa non dà indicazioni sui meccanismi o sulla velocità di reazione, studiati nell'ambito della **cinetica chimica**.

■ CARATTERISTICHE DI UN SISTEMA – DEFINIZIONI:

La porzione limitata di materia che viene studiata è un **SISTEMA**, mentre gli **AMBIENTI** sono le parti dell'universo con cui il sistema può interagire, attraverso trasferimenti di materia e di energia.

Esistono diversi tipi di **SISTEMI**:

- **1-APERTO:** scambia energia e materia con l'ambiente esterno
- **2-CHIUSO:** scambia energia ma non materia con l'ambiente esterno
- **3-CHIUSO ADIABATICO:** isolato termicamente, scambia energie ≠ dal calore
- **4-ISOLATO:** non scambia né energia né materia con l'ambiente esterno.

► **ENERGIA:** def.= attitudine di un SISTEMA a compiere un lavoro o trasferire calore;

► **LAVORO:** def.= prodotto di forza x spostamento; [prodotto scalare tra grandezze vettoriali- cfr.fisica];

► **CALORE:** def.= modalità di trasferimento energia tra 2 corpi a **T diversa**;

■ VARIABILI caratterizzanti un SISTEMA:

► **Variabili di stato:** variabili che definiscono lo stato del sistema; grandezze fisiche macroscopiche: p, T, Vol, conc...

V.intensive: non dipendono dalla **massa**, ma dalla **natura** del corpo; es. T p densità concentrazione cal.specifico...;

V.estensive: dipendono dalla **massa**; es. volume energia [entalpia entropia] peso calore capacità termica...;

V.dipendenti: dipendono dal tipo di **trasformazioni** eseguite; es. Q calore W lavoro...;

► **relazioni di stato:** espressioni algebriche che legano le variabili; (gas id. $pV=nRT$;...);

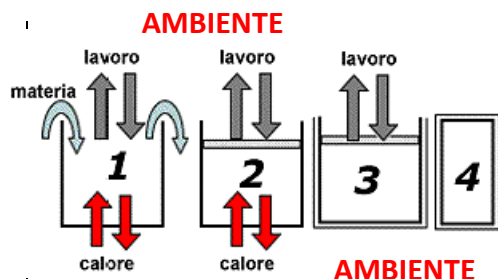
► **V.funzioni di stato:** assumono un valore **univoco** quando lo stato del sistema è definito, dipendono solo da **stato iniziale** e **finale** del sistema in una trasformazione; es. **U**

en.interna **H** entalpia **S** entropia **G** en.libera.. [anche p, T, Vol]. Lo stato di un sistema può variare in seguito ad un processo fisico o chimico; la corrispondente variazione di una **funzione di stato** del sistema non dipende dal cammino percorso, ma soltanto dallo stato iniziale e da quello finale. Possiamo quindi determinare la variazione di una certa funzione dovuta ad una determinata trasformazione.

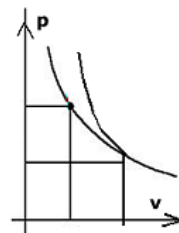
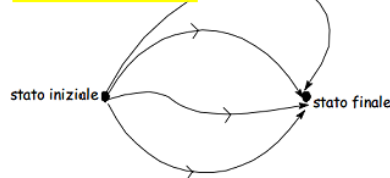
► **stato stazionario di un sistema:** quando le variabili hanno **valori costanti nel tempo t**.

► **stato termodinamico di equilibrio:** stato stazionario, con **proprietà** del sistema **uniformi** in ogni punto, senza flussi macroscopici di materia/energia, con eventuali reazioni chimiche all'equilibrio.

Rappresentazione dello stato di un sistema: uso diagramma cartesiano Clapeyron.



funzione di stato

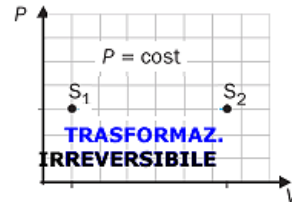
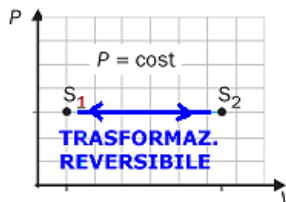


■ TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DI UN SISTEMA:

→ quando un sistema passa da uno stato di **equilibrio** ad un altro;

- **trasformazioni reversibili:** trasformazioni che consentono di essere ripercorse in senso inverso (si ritorna precisamente al punto di partenza, ripercorrendo all'indietro gli stessi passi dell'andata); perché una trasformazione sia reversibile è necessario che essa avvenga abbastanza **lentamente** tale da permettere al sistema di passare attraverso infiniti stati di **equilibrio**, con incrementi infinitesimi delle grandezze. Il diagramma della trasformazione [**piano di Clapeyron**] si presenta come una linea continua che unisce stato iniziale e stato finale, ed è percorribile nei due sensi. Anche l'equilibrio di tipo meccanico (variaz.infinitesime) tra sistema e ambiente è indispensabile per la reversibilità. [vedi anche soluz.satura con corpo fondo,...]

- **trasformazioni irreversibili:** trasformazioni che, se ripercorse all'indietro, non faranno ritornare al punto iniziale, ma ad uno diverso; e i valori delle variabili di stato sarebbero note solamente per i punti iniziale e finale, non durante la trasformazione, quindi la trasformazione non è rappresentabile nel piano di Clapeyron.



IL PRINCIPIO ZERO della termodinamica postula che: *se i corpi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora lo sono anche fra loro*. Questo principio, in sostanza, dichiara che due sistemi in equilibrio termico sono detti avere la stessa **temperatura**; questo principio consente di definire la temperatura come grandezza in grado di indicare se due corpi sono in equilibrio termico. [cfr. definizioni fisiche di calore lavoro energia temperatura]

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

[premessa: macchina di Newcomen-Watt in [appendice](#)]

1. → LEGGE di CONSERVAZIONE dell'ENERGIA-

L'ENERGIA, definita come la capacità di un SISTEMA di compiere lavoro, può assumere varie forme, ad es. calore, lavoro (meccanico elettrico ecc.);

calore e lavoro non sono proprietà del sistema ma scambi di energie, quindi dipendono dal tipo di trasformazione; il lavoro è dato in genere da forza x spostamento: $W = F \times s$.

fig.a lato – convenzione dei segni –

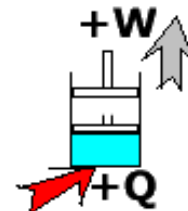
- ▶ convenzione = $Q > 0$ se assorbito dal sistema, $Q < 0$ se ceduto;
- $W > 0$ se compiuto dal sistema, $W < 0$ se compiuto da ambiente sul sistema.



[vedi [appendice](#) esperienza Joule su equivalenza calore-lavoro: $1 \text{ cal} \cong 4,22 \text{ J}$; $\Delta U = -W$]

ESEMPIO: lavoro compiuto da un gas che, previa somministrazione di calore Q , si espande a P costante, passando da un volume V_1 a T_1 iniziale ad un volume V_2 a T_2 finale ($T_2 > T_1$):

→ il lavoro sarà $W = P (V_2 - V_1) = P \Delta V$. Il calore trasferito ha provocato lavoro, ma anche aumento dell'energia interna del sistema (moti di particelle, vibrazioni, legami, interazioni...), dipendente solo da stati iniziali e finali.



▶ **PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA** = conservazione dell'energia:

→ la variazione di energia interna del sistema (ΔU) è data dal calore (Q) e dal lavoro (W) scambiato:

→ calore fornito $Q = \text{variaz.en.int.} \Delta U + \text{lavoro fatto } W$; $Q = \Delta U + W$; → $\Delta U = Q - W$

ΔU = variazione energia interna del sistema = $U_2 - U_1 = \text{En. potenziale} + \text{En. Cinetica} + \text{En. Legame}$;

Es.1: Se un sistema non compie lavoro, il calore scambiato uguaglia la variazione di energia interna: $W=0 \Rightarrow Q = \Delta U$.

Es.2: in un SISTEMA ISOLATO l'energia interna rimane costante: $Q=W=0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{costante}$.

Es.3: in una TRASFORMAZIONE ADIABATICA (senza scambio di calore con l'ambiente), il lavoro uguaglia la variazione di energia interna: $Q=0 \Rightarrow \Delta U = -W$ [cfr.esperienza Joule]

L'equivalenza tra lavoro e calore fu dimostrata da Joule attraverso una serie di esperimenti.

2 . QUANTITA' DI CALORE:

Fornendo calore a un corpo, senza scambi di lavoro, l'energia interna aumenta;

▶ calore specifico = quantità di calore che fornita a una sostanza (1kg) provoca l'innalzamento di 1°C della temperatura: $c = Q/m\Delta T$; [dipende dalla natura del materiale e dalla temperatura; unità $\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$].

▶ quantità di calore scambiata: $Q = m \times c \times \Delta T$;

Il calore specifico dipende anche dalla temperatura e dalle condizioni in cui avviene lo scambio; per i gas:

a pressione costante C_p ; $Q_p = m c_p \Delta T$;

a volume costante C_v ; $Q_v = m c_v \Delta T$; [per liquidi e solidi $C_p \cong C_v$]

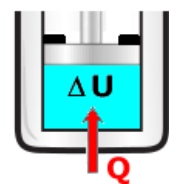
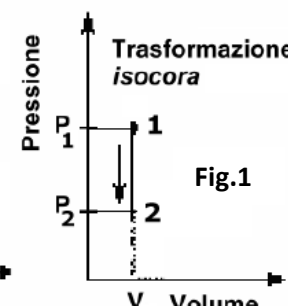
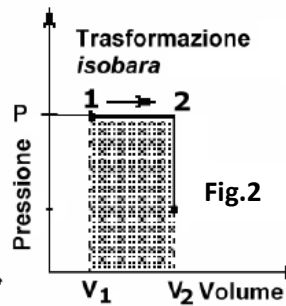
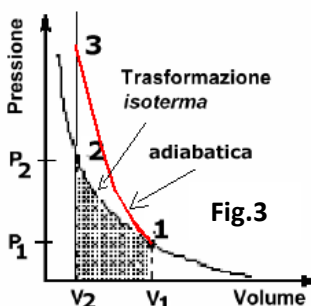
per un gas ideale si parla di calori molari c_p e c_v , e si può dimostrare che $c_p - c_v = R$, → $c_p = c_v + R$



3. TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE dei GAS e PRIMO PRINCIPIO - $\Delta U = Q - W$

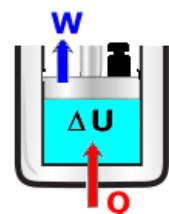
Premessa - conoscenze note:

Leggi dei gas – gas ideali – legge gas perfetti $pV = nRT$, con n =moli; $R=8,314 \text{ J/K mol}$; $T=K$;



- ISOCORA 1→2: $\Delta V=0$; Fig.1 trasformazione a $V=\text{cost.}$;

per il primo principio della termodinamica, se non viene compiuto lavoro meccanico, $\Delta U=Q$; cioè la variazione di energia interna coincide con il calore scambiato Q assorbito o ceduto dal sistema. → $\Delta U = Q_v = m C_v \Delta T$; [in moli $Q_v = n c_v \Delta T$]



- ISOBARA 1→2: $\Delta P=0$; Fig.2

trasformazioni a $p=\text{cost.}$, $\Delta U = Q - W$; → $Q_p = m C_p \Delta T$; [in moli $Q_p = n c_p \Delta T$]; da cui $\Delta T = Q_p / m c_p$; il lavoro di volume è $W = P \Delta V$; $\Delta U = m C_v \Delta T$; da cui: $W = Q_p - \Delta U$ e il volume $\Delta V = W / P$. N.B.: l'area sottesa alla trasformazione nel diagramma p/v rappresenta il lavoro [per 1 mole].

- ISOTERMA 1→2: - ADIABATICA 1→3 Fig.3; vedi più avanti;

CONSEGUENZE: confronto tra isobara e isocora –

Es.1- a $Q^*=cost.$; $V=cost.$ $Q^*=m c_v \Delta T_v$; $p=cost.$: $Q^*=m c_v \Delta T_p + p \Delta V$; essendo $p \Delta V > 0$, uguagliando risulterà: $\Delta T_v > \Delta T_p$;

Es.2- a $\Delta T=cost.$: $V=cost.$ $\Delta U = Q_v = m c_v \Delta T$; $p=cost.$ $\Delta U = Q_p - W = m c_p \Delta T - p \Delta V$; uguagliando ΔU avremo $c_p > c_v$;

CALORI SPECIFICI MOLARI – GAS - :

$c_v = 1/n Q_v / \Delta T$; $c_p = 1/n Q_p / \Delta T$; a $V=cost.$ $\rightarrow \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$; a $p=cost.$: $\Delta U = Q - W$ cioè $n c_v \Delta T = n c_p \Delta T - p \Delta V$

da cui semplificando: $\rightarrow c_p = c_v + R$;

4. ENTALPIA

Operando a **P costante, isobara**, come spesso accade, $P \Delta V$ non è nullo e risulta utile introdurre una nuova funzione, chiamata **ENTALPIA (H)**, che è una funzione di stato, come variazione ΔH tra stato iniziale e finale.

■ Es. **espansione** a $p=cost.$: $Q = \Delta U + W$; $\rightarrow \Delta U = Q - W$; $U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$ ovvero $Q_p = [U_2 + pV_2] - [U_1 + pV_1] = \Delta(U + pV)$; con $P \cdot V = nRT \rightarrow Q_p = \Delta U + \Delta n \cdot RT$.

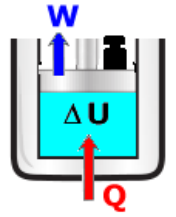
e definiamo \rightarrow **ENTALPIA $H = U + PV$** ; da cui otteniamo: $Q_p = \Delta H = m c_p \Delta T = \Delta U + p \Delta V$;

Anche per l'entalpia cioè è possibile conoscere solo la **variazione** e non il valore assoluto relativo ad un determinato stato.

■ Es. **passaggi di stato**: $Q = \Delta H_{evap/cond} = \lambda_{evap/cond}$, a $T=cost.$ per sostanza pura.

Spesso nelle trasformazioni si prende come riferimento standard $H=0$ a $0^\circ C$ 1bar. [vedi tabelle acqua/vapore e Mollier]

[INIZIO]



5. ALTRE TRASFORMAZIONI e LAVORO

[reversibile]:

- **ISOTERMA** [compressione/espansione] $A \rightarrow B$: (gas ideale, legge Boyle)

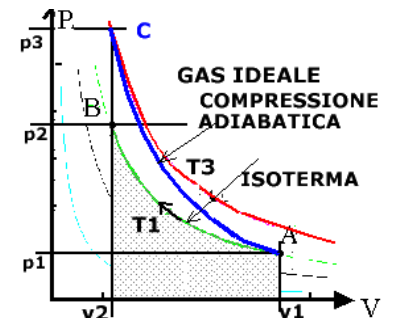
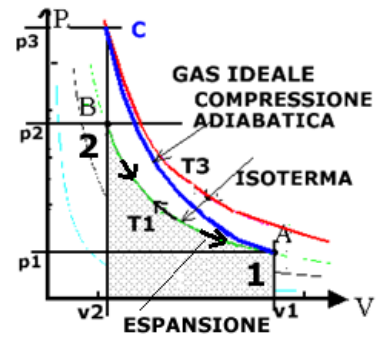
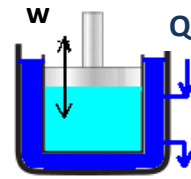
$\rightarrow T=costante$; $pV=cost.$ a $T=cost.$; da cui per 1 mole di gas ideale

$p_1 V_1 = p_2 V_2$;

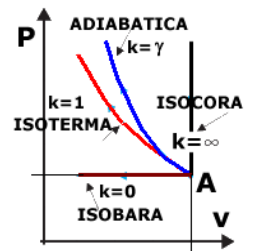
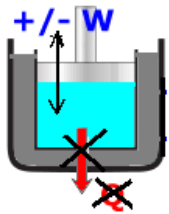
Es. **espansione** isoterma $[B \rightarrow A; 2 \rightarrow 1]$: $W = \int_1^2 p dV$; $V_2 = vol. iniziale$; $V_1 = vol. finale$;

$\Delta U = 0$ [$T=cost.$]; $Q = W_{REV} = nRT \ln V_{fin}/V_{iniz} = nRT \ln p_{iniz}/p_{fin} > 0$

$W_{REV} = \max$ lavoro possibile, $> W_{IRREV}$; W_{IRREV} = isocora $p_2 \rightarrow p_1$ + isobara $V_2 \rightarrow V_1 = p_1 \Delta V$;



- **ADIABATICA** [compressione] $A \rightarrow C$: \rightarrow trasformazione senza scambio di calore con esterno, con variazione En.interna;
eq.caratteristiche: $pV^\gamma = cost.$; $p_1 V_1^\gamma = p_3 V_3^\gamma$; $T p^{(1-\gamma)/\gamma} = cost.$; nella **compressione** adiabatica $A \rightarrow C$; $\rightarrow T_3 > T_1$, $p_3 > p_2$; N.B.: $\gamma = c_p / c_v, > 1$;
c calori specifici; [aria $O_2 N_2$: $\gamma=1,4$; vap. H_2O , NH_3 : $\gamma=1,29$];
 $[c_p = c_v + R$, e anche $c_p/R = \gamma / (\gamma - 1)$ per gas ideali, calori specifici molari];



LAVORO compressione W [da 1 \rightarrow 3]:

per $\Delta Q=0 \rightarrow \Delta U = -W = -n c_v \Delta T$; $\Delta T = T_3 - T_1$; per i gas ideali, fatte le debite sostituzioni

abbiamo: **lavoro compressione** adiabatica $W = 1/(\gamma-1) \times (p_1 V_1 - p_3 V_3)$; $\rightarrow W_{ADIAB} > W_{ISOT}$;

- **TRASFORMAZIONI POLITROPICHE**: categoria generale delle trasformazioni – $pV^k = cost.$

risulterà: $\rightarrow k=0$ isobara; $k=1$ isoterma; $k=\gamma$ adiabatica; $k=\infty$ isocora;

- **TRASFORMAZIONI ISOENTROPICHE**, o adiabatiche reversibili, se la variazione di entropia è nulla (vedi altro documento).

[INIZIO]

5. CICLI TERMODINAMICI

Un **ciclo termodinamico** è una successione finita di trasformazioni termodinamiche (ad esempio isoterme, isocore, isobare o adiabatiche) al **termine** delle quali il sistema torna al suo stato **iniziale**. Le proprietà termodinamiche che caratterizzano il sistema dipendono solo dallo stato termodinamico e quindi non cambiano dopo un ciclo, e la variazione di energia interna sarà $\Delta U = 0$.

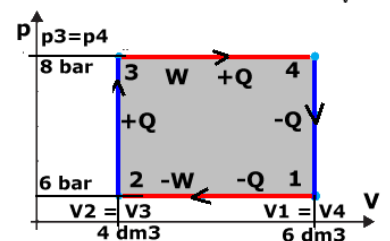
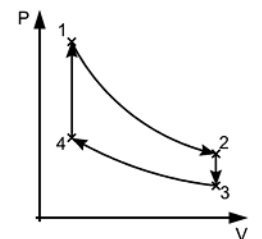
La prima legge della termodinamica impone che il calore che fluisce dall'ambiente al sistema sia uguale al lavoro netto compiuto in ogni ciclo dal sistema sull'ambiente: $Q_{tot.} = W_{tot.}$

► **APPLICAZIONI**: macchine termiche – compressione – cicli frigo – produzione di energia –

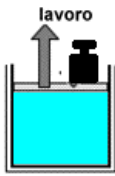
N.B.: Se nel piano p-V il percorso che rappresenta la trasformazione è orientato in senso **orario** il sistema è una **macchina termica**, e il lavoro è $W > 0$ positivo, cioè il sistema compie lavoro sull'ambiente. Se invece il percorso è orientato in senso **antiorario** il sistema funziona come un frigorifero, e sarà $W < 0$ negativo (cioè viene assorbito del lavoro dall'esterno, che consente di trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda).

(vedi documento di termodinamica - **PARTE 2** – vedi esercizi)

► **EFFETTO JOULE THOMSON** – vedi **appendice** -



- ESERCIZI DI TERMODINAMICA CHIMICA – parte1 -



***ES.A – ESPANSIONE a p costante –**

determinare il lavoro W di espansione compiuto dal gas.

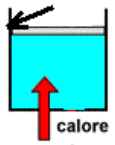
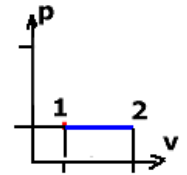
Dati: cilindro D=0,4m; peso P=10 kg costante; V1=0,005m³; V2=0,010m³;

soluzione: W= Fx s; W=pΔV;

forza F peso=10kgx9,81=98,1 N;superficie: **Sup.**=πD²/4=0,13 m²;

pressione **p**=F/Sup.=98,1/0,13=781Pa (Pa=N/m²); volumi V1=Sup.x z1; V2=Sup.x z2; →z1=0,04m; z2=0,08 m; spostamento s=z2-z1 = 0,04m;

→ **W= Fx s= 98,1 x 0,04 = 3,9 J (Nxm);** → **W=pΔV= 781 x (0,01-0,005)=3,905 J.**

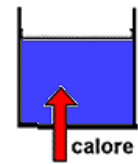
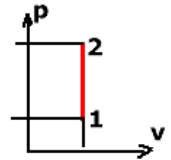


***ES.B - TRASFORMAZIONE ISOCORA –**

determinare la variazione En.Interna ΔU del fluido, se viene fornita una quantità di calore Q=1000J.

Soluzione:

Q = ΔU + W; →ΔU = Q - W; W=0; →ΔU = Q = + 1000J.

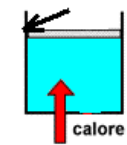


***ES.C – RISCALDAMENTO -** determinare la quantità di calore assorbito dall'acqua.

Massa di acqua m=5 kg; cal.specif. c=4,18 kJ/kg°C; inizio T1=20° fine T2=100°C;

Soluzione:

→Q = m c ΔT =5 x 4,18 x 80= 1672 kJ;

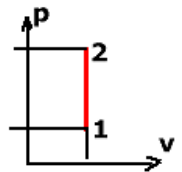


***ES.D – TRASFORMAZIONE ISOCORA –** fornita una quantità di calore Q= 2000J a gas propano, determinare le condizioni dello stato finale (2).

Dati: gas propano, m=0,02kg, Cv=1,48 kJ/kg°C; V=0,002m³; stato1: p1=5,5 bar, T1=20°C; calore fornito Q= 2000J =2kJ;

soluzione:

Qv= m Cv ΔT; ΔT=Qv/mCv= 67,6°C; →**T2=T1 + ΔT=87,6°C;** →**p2= p1T2/T1=5,5 x 360,6/293=6,7 bar.**



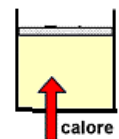
***ES.E – TRASFORMAZIONE ISOCORA –** determinare la variazione di En.interna riscaldando una bombola di gas CO2 da 25° a 120°C, e la quantità di calore assorbita.

Dati: gas an.carbonica, p.m. M=44g/mol,cv=0,655 kJ/kg°C; volume V=0,1m³ costante; press.iniziale p1=2bar (=200kPa), riscaldamento da T1=25°C (298K) a T2=120°C.

Soluzione:

determinazione della massa di gas: m= n x M = M x pV/(RT1)= 44x200000x0,1/(8,31x298)=355 g;

→ **ΔU = Q1 = mcvΔT= 355 x 0,655 x (120-25) =22090 J = 22,1kJ.**



***ES.F - RISCALDAMENTO DI GAS IDEALE – azoto -**

condizioni iniziali: m=50g (0,05 Kg)(P.M.=28g/mol); V1=0,005 m³; T1=30°C (303K); cp=1,04 kJ/Kg°C; cv=0,743 kJ/Kg°C; viene fornito al gas Q=1300 J(1,3kJ); determinare T2, ΔU, W per trasformazioni isocora e isobara.

Soluzione:

moli n = m/P.M. = 1,78 mol; R= 8,31 J/mol K; **p1= nRT1/V1 = 896303 Pa =9 bar;**

(1) isocora: Q= ΔU + W; W=0; → ΔU = Q = 1300 J; Q = m cv ΔT; → ΔT =1,3/(0,05x0,743)= 35°C;

T2=30+35=65°C (338K); →p2= nRT2/V1 = 1003203 Pa (=10bar);

(2) isobara: Q= ΔU + W; Q=1,3= m cp ΔT; →ΔT =1,3/(0,05x1,04)=25°C , T2=30+25=55°C (328K);

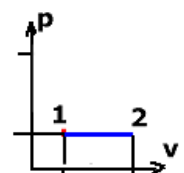
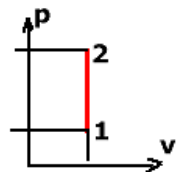
(N.B.:gas ideali) → **ΔU= mcvΔT=0,05 x 0,743 x 25 = 0,929 kJ; →W=Q- ΔU = 1,3-0,929 = 0,371 kJ;**

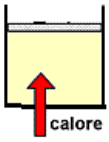
espansione del gas a p1=cost =9 bar; W =p1ΔV, →ΔV= W/p1= 0,371/896,3 =0,000414 m³ =0,414 dm³.

→**V2=V1 + ΔV = 0,005414 m³.**

[N.B.: ALTRIMENTI (2): posto→ **ΔU = Q - W =Q - p1ΔV; p1 = RT1/V1 = RT2/V2; V2 = T2V1/T1 =**

0,005413m³;→ΔV=V2-V1= 0,000413 m³; W= p1ΔV= 896,303 x 0,000413 = 0,370 kJ!; ΔU= Q-W =0,93 kJ!]





***ES.G - RISCALDAMENTO DI GAS IDEALE, butano**

Riscaldamento da $T_1=100^\circ\text{C}$ (373K) a $T_2=180^\circ\text{C}$ (453K); $p_1= 50662,5\text{Pa}$; $V_1=0,02 \text{ m}^3$; $c_p=97 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}$; $c_v=89 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}$; determinare la quantità di calore necessaria da fornire in una trasformazione isobara e una isovolumica.

Soluzione: $R= 8,31 \text{ J/mol K}$; $n=p_1V_1/RT_1= 50662,5 \times 0,02 / (8,31 \times 373) = 0,33 \text{ mol}$;

Isobara da T_1 a T_2 : $\rightarrow Q= n c_p (180-100) = 2561 \text{ J}$

Isovolumica da T_1 a T_2 : $\rightarrow Q= n c_v \Delta T = 2350 \text{ J}$

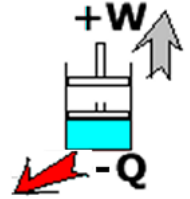
ES.1 - ESPANSIONE ISOBARA

Espansione a $p= 1 \text{ bar}$ (10^5Pa) costante di un gas, che per combustione sviluppa $Q=-12,56 \text{ kJ}$, aumentando il volume da $V_1=3 \text{ dm}^3$ a $V_2=4,5 \text{ dm}^3$; determinare W e ΔU .

Soluzione:

isobara: $Q= \Delta U + W$; $W= p(V_2-V_1)$;

$\Delta U = [- Q] - p(V_2-V_1)$; $\rightarrow W=p(V_2-V_1)= 10^5 (4,5-3)= 0,15\text{kJ}$; $\rightarrow \Delta U = -12,56-0,15=-12,71 \text{ kJ}$



ES.2 – ESPANSIONE DI UN GAS COMBUSTO -

In una **reazione esotermica**, un sistema cede al suo intorno $8,243 \text{ J}$. Durante la reazione si formano dei gas che sollevano un pistone compiendo un lavoro di $4,184 \text{ J}$. Calcolare ΔU .

Soluzione:

$\rightarrow \Delta U = Q - W = - 8,243 \text{ J} - 4,184 \text{ J} = 12,427 \text{ J}$

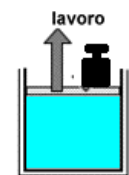
ES.3 - TRASFORMAZIONE ISOCORA DI UN GAS – aria -

viene fornito calore a 1 dm^3 ($0,001\text{m}^3$) di aria ($c_v=0,718 \text{ kJ/kg }^\circ\text{C}$; $\rho=1,29 \text{ Kg/m}^3$), che fa' passare il sistema dalla $T_1=293\text{K}$ (20°C) a $T_2=255\text{K}$ (-18°C); determinare la variazione di energia interna ΔU .

soluzione:

$V=0,001 \text{ m}^3$; $\rightarrow m_{\text{ARIA}} = \rho \times V = 0,00129 \text{ Kg}$

$\Delta U = Q - W$; $W=0$; $\rightarrow \Delta U = Q = m c_v (T_2-T_1) = - 0,035 \text{ kJ} = -35 \text{ J}$.



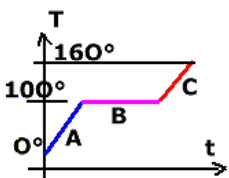
***ES.H1 – RISCALDAMENTO-ESPANSIONE ISOBARA di un gas (ideale) – determinare ΔH , ΔU e lavoro compiuto W .**

Dati: vapor acqua saturo, $m=5\text{kg}$; $c_p=1,97\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$; $c_v=1,5 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$;
stato (1): $p_1=1,013 \text{ bar}$ ($101,325\text{kPa}$), $T_1 100^\circ\text{C}$; stato(2): $p_2=p_1$; $T_2=180^\circ\text{C}$.

soluzione:

a $p=\text{cost}$. $Q_p= \Delta U + W= \Delta H$; $\rightarrow \Delta H = Q_p = m c_p \Delta T = 5 \times 1,97 \times 80 = 788\text{kJ}$; $\rightarrow \Delta U = m c_v \Delta T = 600\text{kJ}$;

$W = p_1 \Delta V = Q_p - \Delta U = 788 - 600 = 188\text{kJ}$; $\Delta V = W / p_1 = 188 / 101,325 = 1,855\text{m}^3$

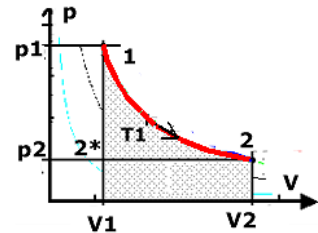


***ES.H2 – CONTENUTO TERMICO DEL VAPORE SURRISCALDATO – (uso tab.acqua –vap)**

Sistema acqua-vapore $m = 1 \text{ kg}$, a $p=1 \text{ bar}$, $T_{\text{eb}}=100^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{evap}}=2256,9 \text{ kJ/kg}$;
intervallo ($0^\circ-100^\circ$): $c_{pA}=4,18\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$; ($100^\circ-160^\circ$): $c_{pC}=0,56 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$; $H(0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})=0$.
determinare il contenuto termico del vapore surriscaldato a 160°C .

soluzione: $\Delta H_{\text{tot.}} = \Delta H_a + \Delta H_{\text{evap}} + \Delta H_c$;

$\Delta H_a = m c_{pA} \Delta T_a = 418,4 \text{ kJ}$; $\Delta H_{\text{evap}} = 2256,9 \text{ kJ/kg}$; $\Delta H_c = m c_{pC} \Delta T_c = 33,6 \text{ kJ}$; $\rightarrow \Delta H_{\text{tot.}} = 2708,5 \text{ kJ}$.



***ES.W1 – ESPANSIONE ISOTERMA reversibile di un gas ideale da (1) a (2) – determinare il lavoro W .**

Gas ideale, $n=1 \text{ mole}$, **stato(1)**: $p_1=4 \text{ bar}$ (400kPa), $T_1=16^\circ\text{C}$ (289K), $V_1=0,006\text{m}^3$;
stato (2): $p_2= 2\text{bar}$ (200kPa), $T_2=16^\circ\text{C}$ (289K), $V_2=0,012 \text{ m}^3$. Det. lavoro effettuato.

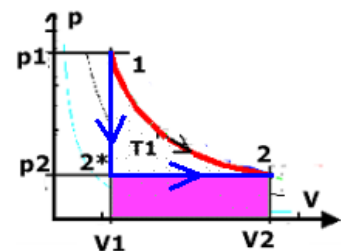
a) ISOTERMA **REVERSIBILE**:

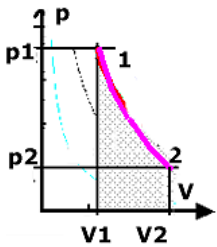
$W = nRT \ln p_1/p_2 = 1 \times 8,31 \times 289 \times \ln 4/2 = 1664 \text{ J}$;

$W = nRT \ln V_2/V_1 = \dots = 1664 \text{ J}$;

b) TRASFORMAZIONE **IRREVERSIBILE** \equiv ISOCORA (1-2*)+ ISOBARA (2*-2):

isocora: $W=0$; isobara (2*-2): $W = p_2 \Delta V = 200 \times (0,012-0,006) = 1,2\text{kJ} = 1200 \text{ J}$.



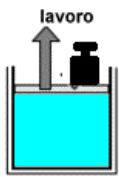


***ES.W2 – ESPANSIONE ADIABATICA ARIA da (1) a (2) - determinare il lavoro W.**

Gas ideale aria ($\gamma=1,36$), stato(1): $p_1=4\text{bar}$ (400kPa), $V_1=0,0002\text{m}^3$; stato(2): $V_2= 0,0004\text{m}^3$; determinare il lavoro effettuato.

Soluzione: $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$; $\rightarrow p_2 = p_1(V_1/V_2)^\gamma = 400(0,0002/0,0004)^\gamma = 155,8 \text{ kPa}$ (=1,56 bar);

$W = 1/(\gamma-1) \times (p_1V_1 - p_2V_2) = 2,78 \times (400 \times 0,0002 - 155,8 \times 0,0004) = 0,0492 \text{ kJ} = 49,2 \text{ J}$.



ES.4 ESPANSIONE ISOBARA di gas ideale – adiabatica -

Espansione di un gas, $p=8 \text{ bar}$ (810600Pa), da $V_1=0,05$ a $V_2=0,30 \text{ dm}^3$, in un'apparecchiatura completamente isolata; determinare la variazione di en.interna.

Soluzione:

$\Delta U = Q - W$; $Q=0$; $\rightarrow \Delta U = -W = -p\Delta V = -810600 \times (0,30-0,05) \times 10^{-3} = -203 \text{ J}$

ES.5 - COMPRESIONE DI GAS IDEALI – determinare il lavoro W-

sistema: 2 moli gas ($\gamma=1,66$) ; volume iniziale $V_1=10 \text{ dm}^3$, finale $V_2=5 \text{ dm}^3$; $T_1=350\text{K}$. Determinare il lavoro per isoterma e adiabatica reversibili.

Soluzione: N.B.: $p=P_a$; $V=\text{m}^3$; $R= 8,31 \text{ J/mol K}$;

pressioni: $p_1 = nRT_1/V_1 = 2 \times 8,31 \times 350 / 0,010 = 581700 \text{ Pa}$;

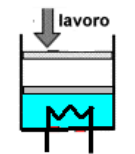
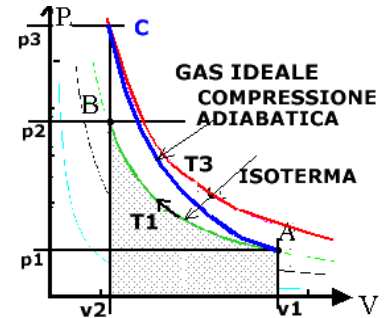
isoterma: $p_1V_1 = p_2V_2$; $p_2 = p_1V_1/V_2 = 1163400 \text{ Pa}$; $\rightarrow W = nRT_1 \ln(V_2/V_1) = -4032 \text{ J}$;

adiabatica: $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$; $p_2 = p_1(V_1/V_2)^\gamma = 1838268 \text{ Pa}$;

lavoro in compress.adiabatica 1 \rightarrow 2:

$W = 1/(\gamma-1) \times (p_1V_1 - p_2V_2) = 1/0,66 \times (581700 \times 0,01 - 1838268 \times 0,005) = -5113 \text{ J}$

similmente $W = 1/(\gamma-1)p_1V_1[1 - (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}] = \dots = -5113 \text{ J}$



ES.6 COMPRESIONE ISOTERMA

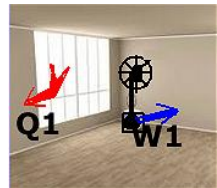
Compressione isoterma [1 \rightarrow 2] reversibile di gas ideale, $T=393\text{K}$, da $p_1=202650\text{Pa}$ [piniz], a $p_2=506625\text{Pa}$ [pfin]; determinare il lavoro di compressione per 1 mole di gas.

Soluzione:

isoterma: $p_1V_1 = p_2V_2$; $V_2/V_1 = p_1/p_2$; $R= 8,31 \text{ J/mol K}$; $p_1V_1 = RT_1$,

$\rightarrow V_1 = RT_1/p_1 = 0,016\text{m}^3$; $V_2 = p_1V_1/p_2 = 0,0064\text{m}^3$

per 1 mole $\rightarrow W = RT_1 \ln(V_{fin}/V_{iniz}) = RT_1 \ln(p_{iniz}/p_{fin}) = -2992,4 \text{ J}$



***ES.7 VENTILAZIONE DI AMBIENTE –**

Dalle pareti di una stanza entra calore per una potenza $Q_1 = 300 \text{ W}$ (300 J/s). Viene acceso un ventilatore della potenza $W_1 = 200 \text{ W}$. Determinarne la variazione di energia interna dopo 2 ore di funzionamento.

Soluzione:

bilancio ARIA AMBIENTE secondo il 1° principio: $\Delta U = Q_1 - W_1$; $\Delta U = 300 - [-200]$; (W_1 fatto da esterno su aria);

da cui $\rightarrow \Delta U = 500 \text{ W [J/s]}$;

Calcoli di potenza (En./tempo): $t = 2 \text{ h} = 7200 \text{ sec.}$; $\rightarrow [\Delta U] = 7200 \times 500 = 3600 \text{ kJ}$.



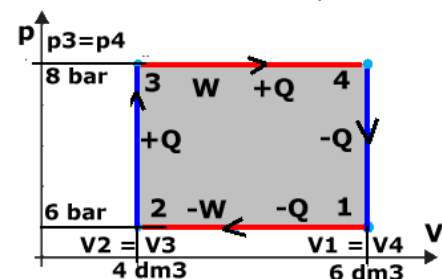
***ES. 8 FRIGORIFERO E AMBIENTE –**

Potenza del frigo $W_1=150 \text{ W}$; calore emesso dal sistema tramite radiatore $Q_1= 1 \text{ kW}$; determinare la variazione di En.interna del sistema dopo 3 minuti.

Soluzione:

bilancio del SISTEMA secondo il 1° principio: $\Delta U = Q_1 - W_1 = -1000 - [-150] = -850 \text{ W}$

Calcoli di potenza (En./tempo): $t = 3 \text{ min} = 180 \text{ sec.}$; $\rightarrow [\Delta U] = 180 \times [-850] = -153 \text{ kJ}$.



***ES. 9 CICLO TERMODINAMICO ISOBARA + ISOCORA -**

Gas 1 mole NH_3 ; determinare calore, lavoro, en.interna per le trasformazioni singole e per il ciclo; ammoniaca: $c_p = 37,23 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $c_v = 29,55 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

Dati p/V come da grafico. $T_1=433\text{K}$; $T_2=289\text{K}$; $T_3=385\text{K}$; $T_4=578\text{K}$;

Soluzione:

1/2 ISOBARA: $W = P_1 \cdot \Delta V$; $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$; $\rightarrow Q = \Delta U + W = -4,255\text{kJ} - 1,2\text{kJ} = -5,455\text{kJ}$

2/3 ISOCORA: $W=0$; $Q = \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 2,84\text{kJ}$;

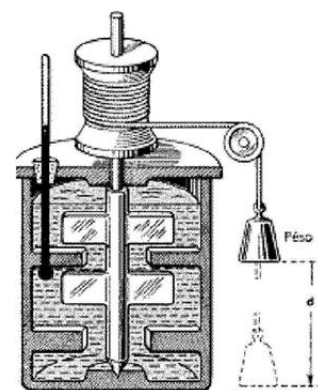
3/4 ISOBARA: $W = P_2 \cdot \Delta V$; $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$; $\rightarrow Q = \Delta U + W = 5,7\text{kJ} + 1,6\text{kJ} = 7,3 \text{ kJ}$

4/5 ISOCORA: $W=0$; $Q = \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T = -4,29 \text{ kJ}$; bilancio del ciclo: $\Delta U_{\text{TOTALE}} = 0$; $Q_{\text{TOTALE}} = 0,4 \text{ kJ}$; $W_{\text{TOTALE}} = 0,4\text{kJ}$.

APPENDICI

APPENDICE 1 - ESPERIENZA JOULE

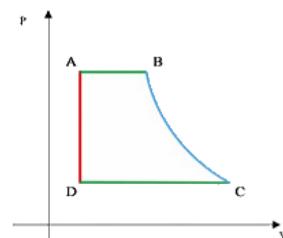
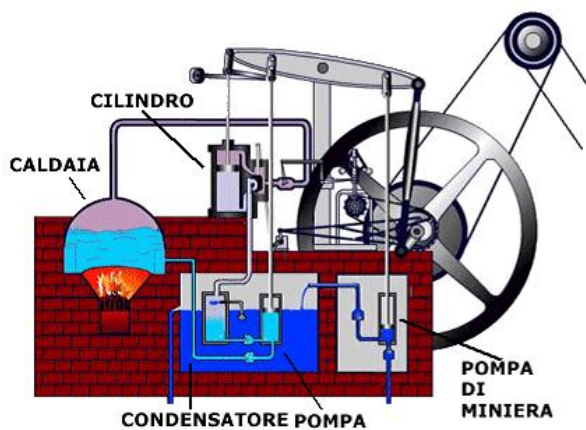
Fu James P. Joule il primo a dimostrare che, da una certa quantità di energia meccanica, si ottiene sempre la stessa quantità di calore. In questo modo Joule dimostrò che il calore era fonte di energia e permise di certificare la validità del principio di conservazione dell'energia. Egli prese una botte termicamente isolata dotata di mulinelli a pale collegati ad un verricello sul quale erano arrotolati dei fili collegati a dei pesi. All'interno del cilindro vi era 1 kg di acqua e un termometro. Due pesi scendendo per effetto della forza peso facevano ruotare le pale del mulinello, che provocavano il movimento dell'acqua. Durante la caduta l'en. pot. grav. dei pesi si trasformava in energia termica dell'acqua. Ciò comportava l'aumento della temperatura dell'acqua e riosservò che per aumentare di 1°C di un kg di H₂O era necessario che le pale compissero un lavoro dell'energia meccanica di 4186J.



[INIZIO]

A2) MACCHINA A VAPORE – NEWCOMEN-WATT

questa macchina nasce per aspirare acque di infiltrazione nelle miniere di carbone inglesi, ma presto fu utilizzata in altri settori. La capacità di produrre moto circolare (o rettilineo) risultava fondamentale per vari tipi di industrie: tessili movimentazione locomotive... cuore della macchina è la CALDAIA dove il fluido (acqua,...) viene scaldato e portato a ebollizione, il vapore fatto fluire in un CILINDRO, dove la pressione si trasforma in lavoro meccanico. Il vapore spinge un pistone che trasmette il moto all'esterno della macchina, con una serie di manovelle e bielle, trasformando il moto lineare in circolare. Il gas, dopo aver spostato il pistone, esce dal cilindro con una valvola e ritrasformato in liquido nel CONDENSATORE, quindi con una pompa reimmesso nella caldaia, completando il ciclo. Il rendimento di



una

questa macchina è basso, circa 15%.

Termodinamicamente il ciclo realizzato da macchine a vapore è il CICLO RANKINE: 2 isobare, adiabatica, una isocora.

Questa è la descrizione di un ciclo ideale; nella realtà la geometria del diagramma risulta diversa, causa attriti tra parti meccaniche, perdite di lavoro utile, incompleta espansione del gas nel cilindro, non perfetto isolamento dei processi adiabatici.

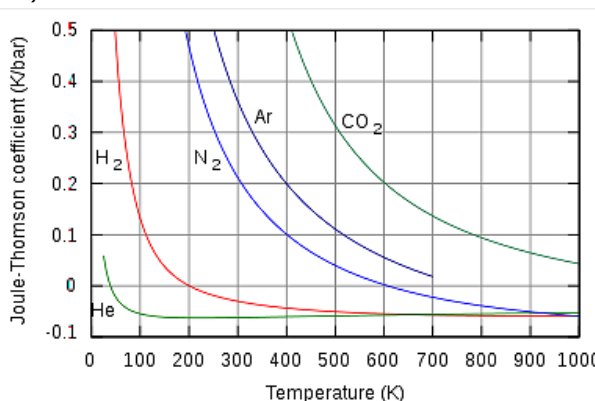
- **AB:** trasformazione del liquido in vapore
- **BC:** espansione del gas nel cilindro e spostamento del pistone che produce lavoro utile
- **CD:** riconsdensazione del vapore in acqua (passaggio nel condensatore)
- **DA:** incremento di pressione causato dalla pompa che permette al fluido di ritornare nella caldaia

APPENDICE 3 – EFFETTO JOULE THOMSON – (cenni da Wikipedia) -

l'effetto Joule-Thomson, o effetto Joule-Kelvin, è un fenomeno per cui la temperatura di un gas reale aumenta o diminuisce in seguito ad una compressione/espansione condotta ad **entalpia costante**, ovvero una trasformazione adiabatica dalla quale non si estrae alcun lavoro.

La relazione che lega temperatura, pressione e volume di un gas è descritta in modo semplice dalla legge dei gas.

Quando il volume viene aumentato attraverso un processo irreversibile, le leggi dei gas non determinano univocamente cosa accada alla pressione ed alla temperatura del gas. Una espansione adiabatica reversibile, in cui il gas fa un lavoro positivo durante il processo di espansione, crea invece invariabilmente una diminuzione di temperatura.



Coefficiente di Joule-Thomson per vari gas a pressione atmosferica.

Comunque, quando un gas reale (in contrapposizione a quanto avviene per un gas ideale) si espande liberamente a entalpia costante, la temperatura può sia aumentare che diminuire, in modo dipendente dalle condizioni iniziali di pressione e temperatura.

Per una data pressione, un gas reale ha una **temperatura di inversione Joule-Thomson (Kelvin)**: se l'espansione ad entalpia costante avviene ad una temperatura maggiore a quella di inversione si ha un **riscaldamento**; ad una temperatura minore a

quella di inversione, al contrario, la stessa espansione provoca un **raffreddamento**. Per la maggior parte dei gas a pressione atmosferica, la temperatura di inversione è abbastanza elevata (più alta della temperatura ambiente), quindi la maggior parte dei gas a tali condizioni di temperatura e pressione vengono raffreddati attraverso una espansione isoentalpica. La variabilità dei valori della temperatura di inversione è legata all'entità delle interazioni molecolari esistenti nei gas reali.

MECCANISMO: quando un gas si espande la distanza media tra le sue molecole aumenta. Data la presenza di forze attrattive intermolecolari, l'espansione causa un aumento di energia potenziale del gas. Se non viene estratto lavoro dal sistema durante il processo di espansione ("espansione libera") e non viene trasferito calore, l'energia totale del gas rimane la stessa per la conservazione dell'energia. L'aumento di energia potenziale produce quindi una diminuzione dell'energia cinetica e quindi una diminuzione di temperatura del gas.

APPLICAZIONI: L'effetto è utilizzato nel processo Linde come processo standard nell'industria petrolchimica, dove l'effetto di raffreddamento è utilizzato per liquefare i gas a seguito del susseguirsi di cicli di *compressione-refrigerazione-rapida espansione*. L'effetto è anche utilizzato in molte applicazioni criogeniche (ad esempio per la produzione di ossigeno, azoto e Argon liquido). Solo quando il coefficiente di Joule-Thomson per il gas trattato alla temperatura di utilizzo è maggiore di zero il gas può essere liquefatto in un ciclo di Linde. In altre parole, un gas deve essere al di sotto della sua temperatura di inversione per essere liquefatto: per questa ragione, semplici condensatori a ciclo di Linde non possono essere utilizzati per liquefare elio, idrogeno e neon.

TABELLA ENTALPIE STANDARD -

ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE

SOSTANZA	ΔH_F [kJ mol ⁻¹]	SOSTANZA	ΔH_F [kJ mol ⁻¹]
H ₂ O(g)	-241,8	C _{diam}	1,9
H ₂ O(l)	-285,8	SiO ₂ (s)	-910,0
H ₂ O ₂ (l)	-187,8	NaOH(aq)	-470,1
H(g)	218,0	NaCl(s)	-411,2
O ₃ (g)	142,7	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130,7
CO(g)	-110,5	MgO(s)	-601,6
CO ₂ (g)	-393,5	CaO(s)	-634,9
NO(g)	90,3	CaF ₂ (s)	-1228,0
NO ₂ (g)	33,2	CaCO ₃ (calcite)	-1207,6
N ₂ O ₄ (g)	9,2	CaSO ₄ (s)	-1434,5
NH ₃ (g)	-45,9	BaSO ₄ (s)	-1473,2
NH ₃ (aq)	-80,3	Al ₂ O ₃ (s)	-1675,7
SO ₂ (g)	-296,8	Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2
SO ₃ (g)	-395,7	Cr ₂ O ₃ (s)	-1139,7
HF(g)	-273,3	CH ₄ (g)	-74,4
HCl(g)	-92,3	C ₂ H ₆ (g)	-83,8
HBr(g)	-36,3	C ₂ H ₄ (g)	52,5
HI(g)	26,5	C ₂ H ₂ (g)	228,2
H ₂ S(g)	-20,6	C ₆ H ₆ (l)	49,0
HCl(aq)	-167,2	CH ₃ OH(l)	-239,1
HNO ₃ (aq)	-207,4	C ₂ H ₅ OH(l)	-277,7
H ₂ SO ₄ (aq)	-909,3	CH ₃ COOH(l)	-484,5

TAVOLA RIASSUNTIVA 1° PRINCIPIO

	$\Delta U = Q - L$	
	Q	L
Isoterma	$Q = L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = L = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$
Isocora	$Q = n c_v \Delta T$	$L = 0$
Isobara	$Q = \Delta H = n c_p \Delta T$	$L = P \Delta V$
Adiabatica	$Q = 0$	$L = -n c_v \Delta T$
Trasf. ciclica	$Q = L \quad \Delta U = 0$	

[INIZIO]