

Energia interna ed Entalpia

Energia

- L'energia è la misura di di un sistema fisico (un oggetto) di compiere lavoro.
- Il lavoro è lo scambio di energia relativo ad uno spostamento risultante da una forza.
- Il calore è l'energia relativa al moto microscopico delle molecole.

Energia

- Stabilire il contenuto assoluto di energia è molto difficile. Parleremo sempre di scambi di energia ovvero di energia che passa da un sistema ad un altro: ΔE .
- **L'energia si conserva (non si crea, non si distrugge), può essere solo scambiata.**
- L'energia in chimica si misura in Joule $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2\text{s}^{-2}$, in KJ=1000 J, in Kcal
- 1Kcal è il calore che serve per scaldare di 1 grado un Kg di acqua. $1\text{Kcal}=4186\text{J}$.
- Spesso si usano le energie molari: KJ/mole, Kcal/mole.

Calore e Lavoro

- Calore e lavoro sono fra le forme più comuni di energia.
- Il calore è l'energia relativa al moto microscopico delle molecole. Il calore può essere scambiato.
- Il lavoro è lo scambio di energia relativo ad uno spostamento risultante da una forza.

Sistema ed Ambiente

- Il sistema è l'oggetto del nostro esperimento. Su cui concentriamo la nostra attenzione e di cui cerchiamo di conoscere il più possibile.
- L'ambiente è quello che circonda il sistema: per esempio il laboratorio o un bagno di acqua termostata. Ci interessa solo relativamente ai suoi scambi di energia col sistema.

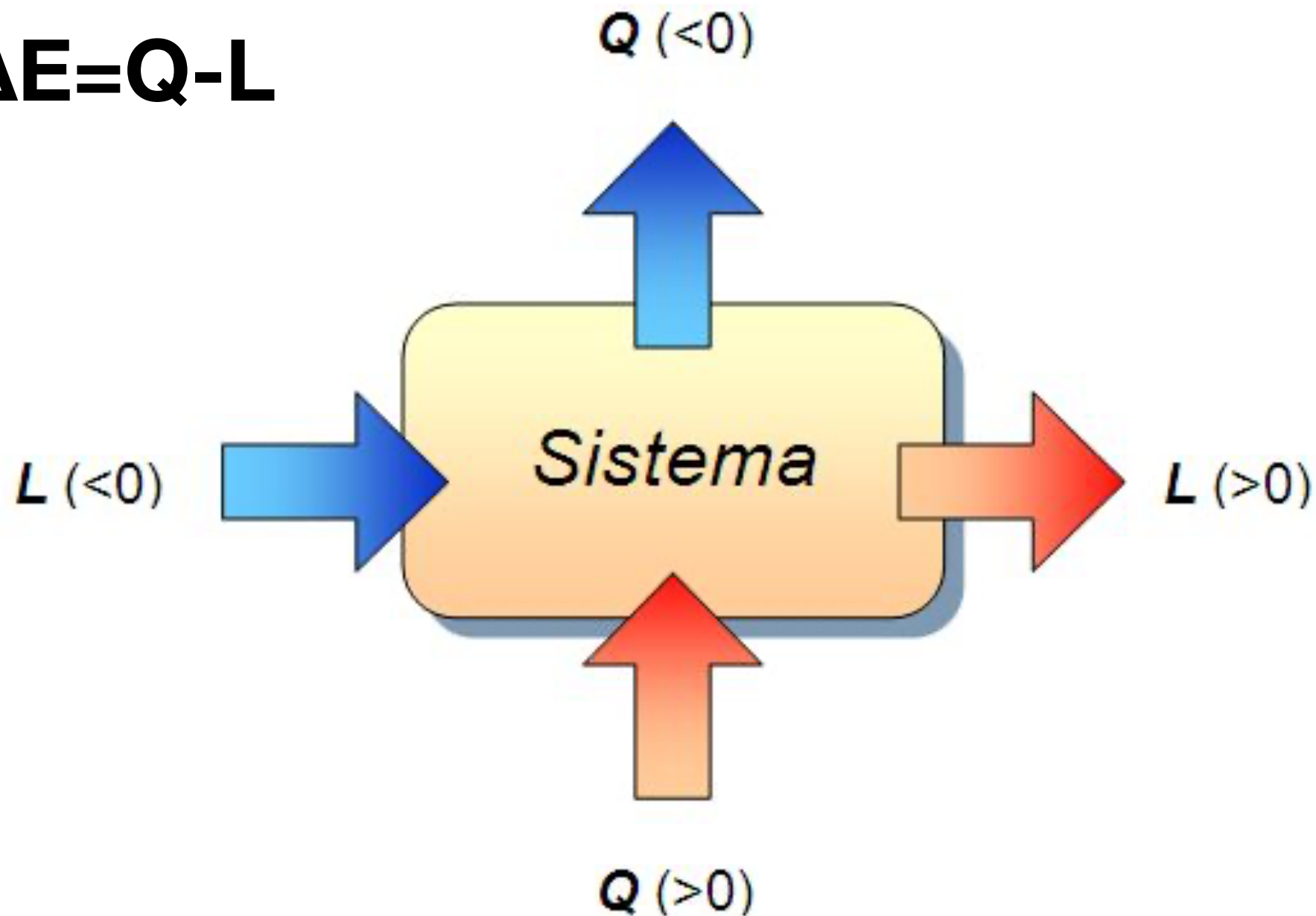


Tipi di sistema

- Isolato: non scambia materia, non scambia energia.
- **Chiuso**: Scambia energia ma non materia.
- Aperto: Scambia sia materia che energia.

Segni di calore e lavoro

$$\Delta E = Q - L$$



Energia interna ed Entalpia

- La variazione di energia interna può essere definita come il **calore scambiato a volume costante**: $\Delta E = Q_V$.
- La variazione di entalpia può essere definita come il **calore scambiato a pressione costante**: $\Delta H = Q_P$.
- Entalpia ed Energia interna sono **funzioni di stato**.
- Le funzioni di stato sono molto più facili da calcolare perché dipendono **solo dai punti iniziali e finali della trasformazione**.
- Calore e lavoro non sono funzioni di stato: dobbiamo conoscere **tutto il percorso della trasformazione**.

Capacità termica dei gas

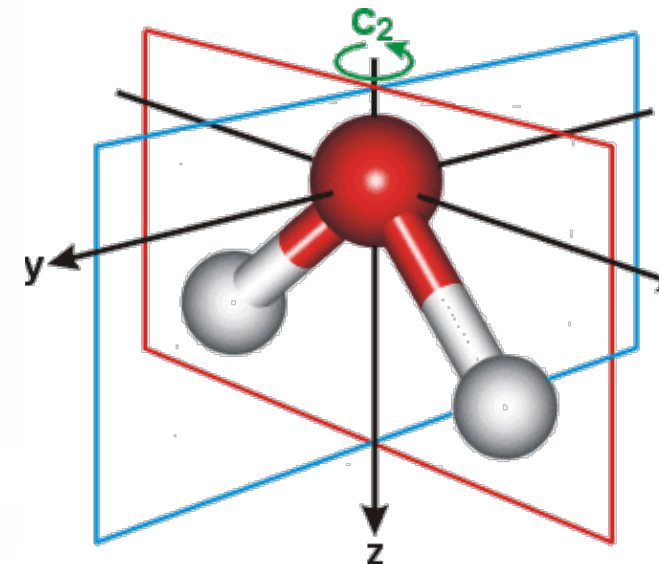
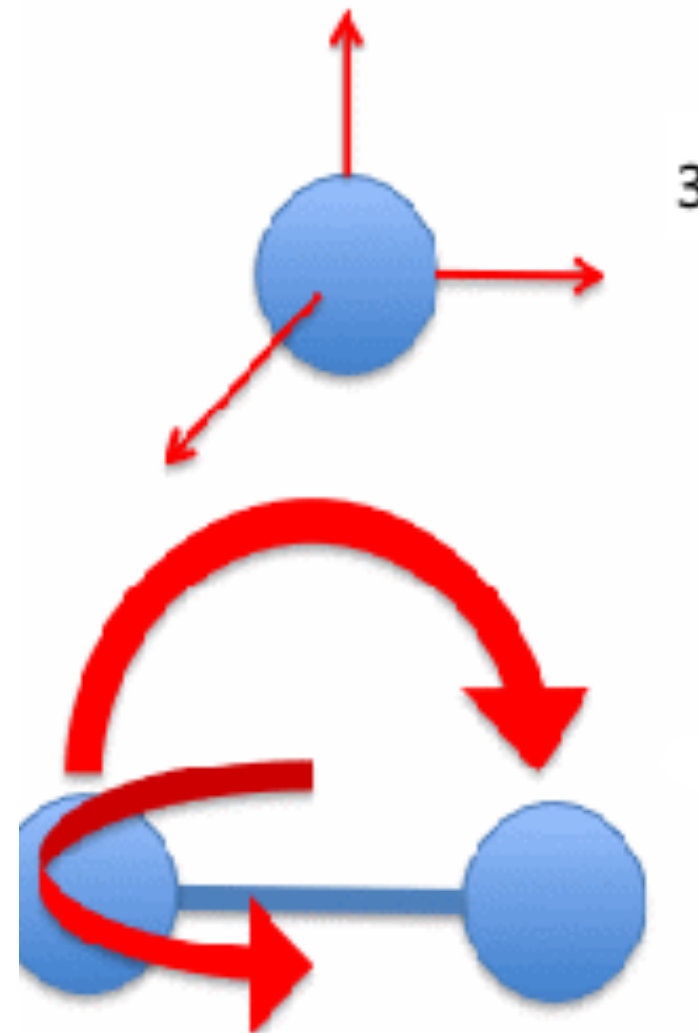
- Si definisce capacità termica la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un certo sistema.
- Normalmente si usa la capacità termica molare, misurata in J/mole o Kcal/mole.
- Nella teoria cinetica dei gas abbiamo visto che il calore corrisponde all'energia cinetica del gas:
 - $E_{\text{cin}} = \frac{3}{2}nRT$
- Passando da una temperatura a un'altra $\Delta E_{\text{cin}} = \frac{3}{2}nR\Delta T$
- Possiamo definire la capacità termica come $C = \Delta E_{\text{cin}} / \Delta T$
- In realtà questo è vero solo **per gas ideali monoatomici**.

Capacità termica dei gas

- Un gas monoatomico come He, Ar può solo traslare nello spazio.
- Un gas poliatomico può **traslare e ruotare**.
- Ad ogni **grado di libertà** della molecola corrisponde una capacità termica molare di $1/2RT$.
- Questo si chiama **principio di equipartizione dell'energia**. L'Energia termica è la forma di energia più disordinata e si ripartisce in modo uguale fra tutti i gradi di libertà.

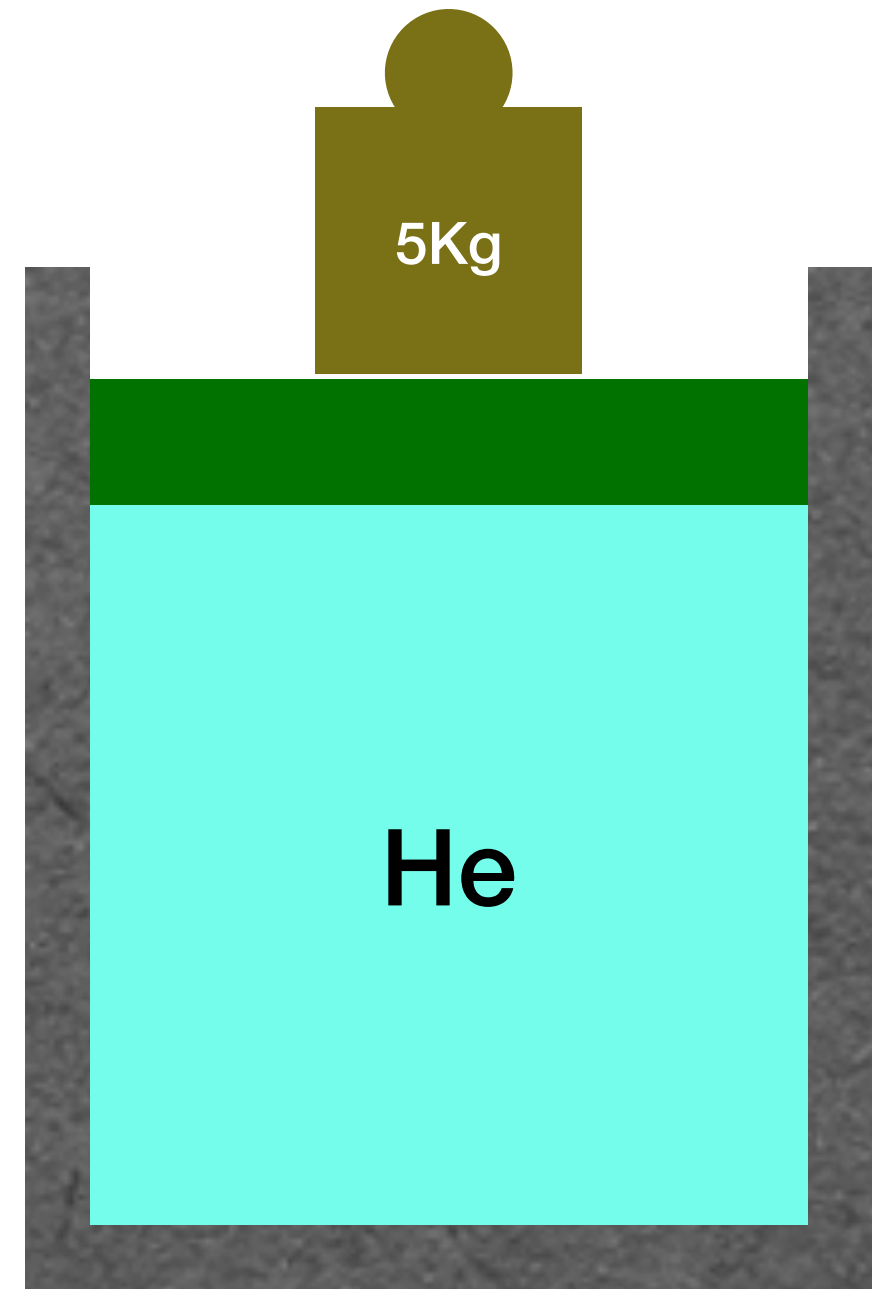
Gradi di libertà

- Un gas monoatomico si può muovere nelle tre direzioni dello spazio: x, y, z. Possiede **tre gradi di libertà**. $C=3/2R$
- Un gas poliatomico non lineare può anche ruotare attorno a tre assi: Possiede **sei gradi di libertà**. $C=6/2R=3R$.
- Un gas poliatomico **lineare** può ruotare attorno a solo **due** assi: Possiede **cinque gradi di libertà**. $C=5/2R$.



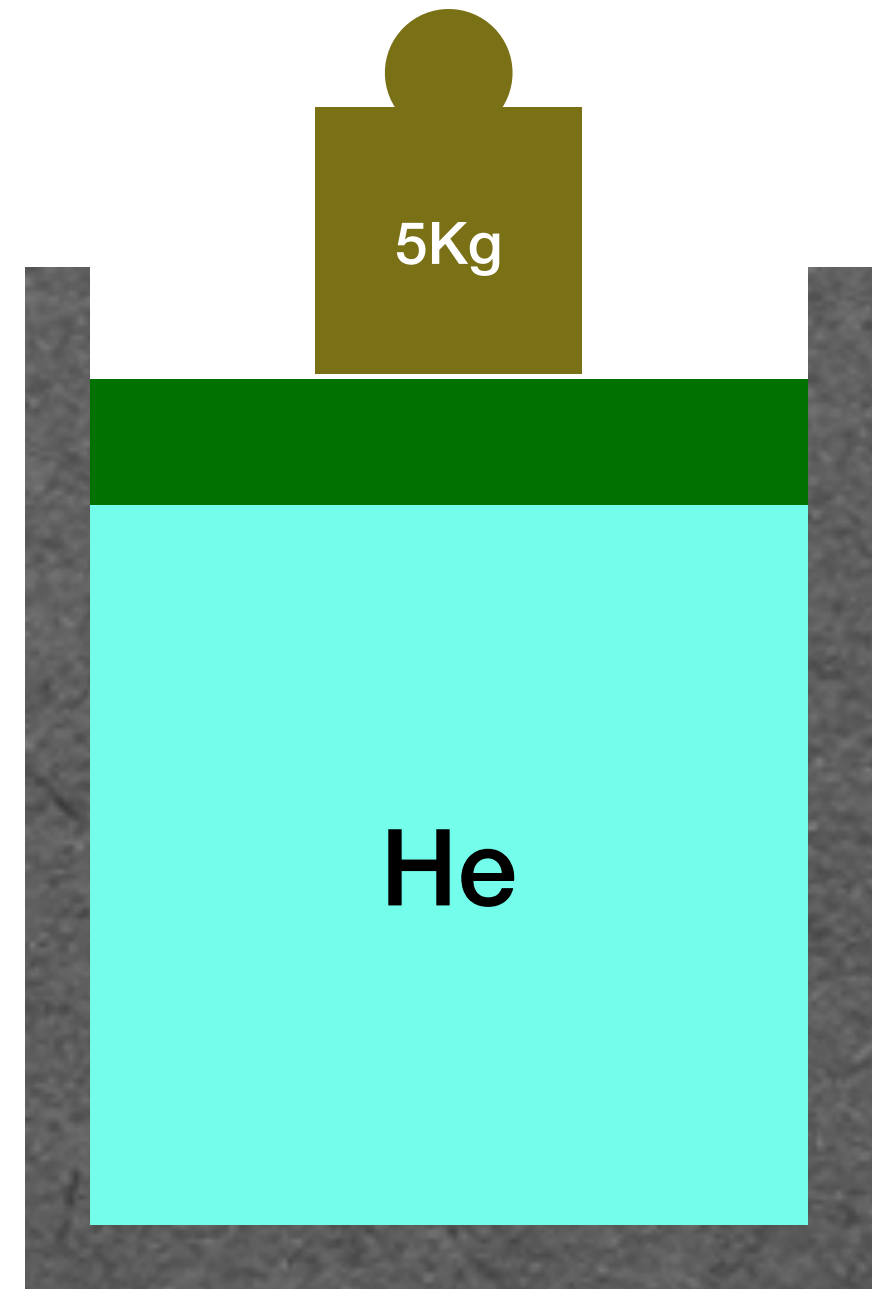
Entalpia ed Energia interna nel caso dei gas ideali.

- Consideriamo un sistema chiuso, costituito da un gas ideale in cui non avvengano reazioni chimiche (per esempio un contenitore che contenga He).
- Il solo lavoro che può compiere questo sistema è il **lavoro espansivo**: espandendosi compie lavoro sull'ambiente.



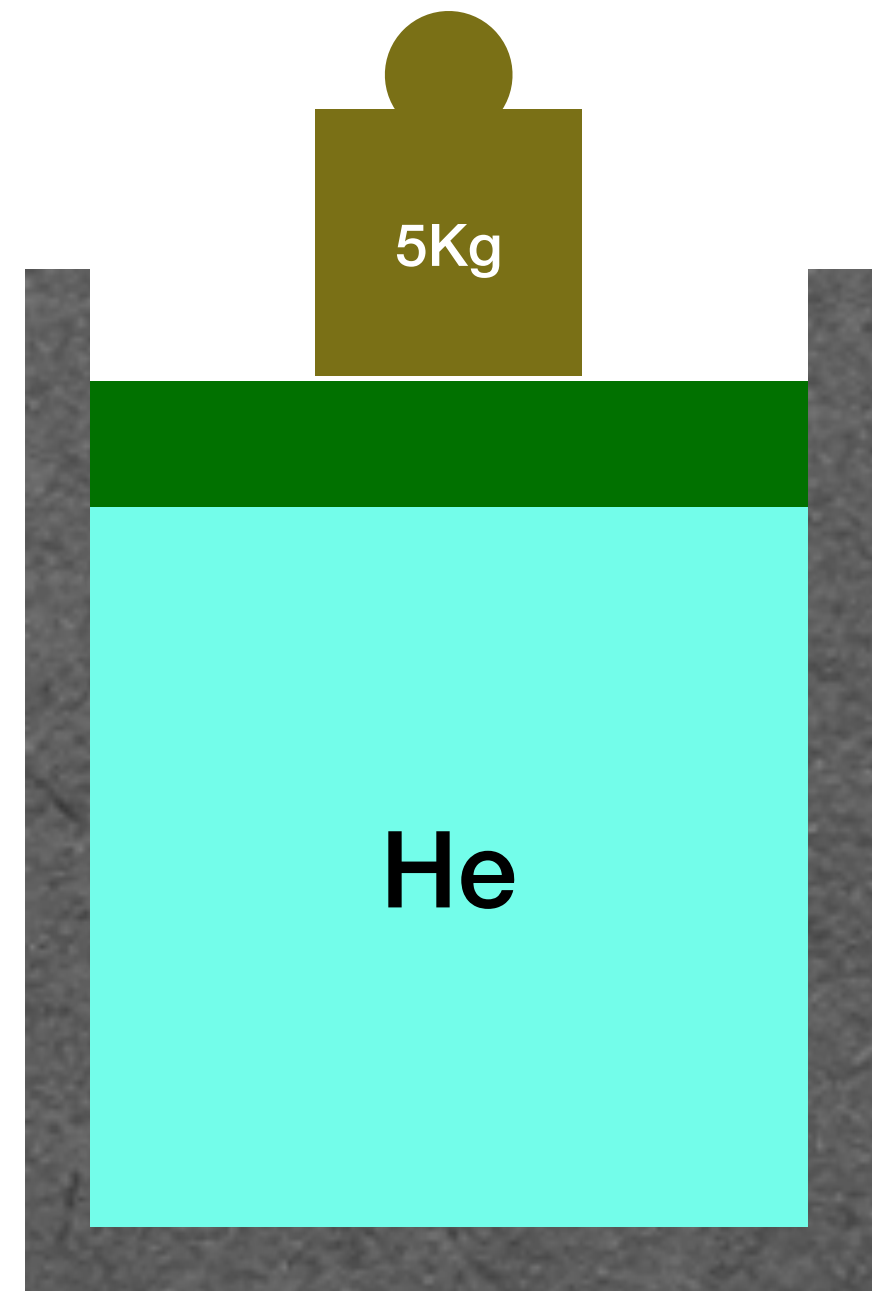
Entalpia ed Energia interna nel caso dei gas ideali.

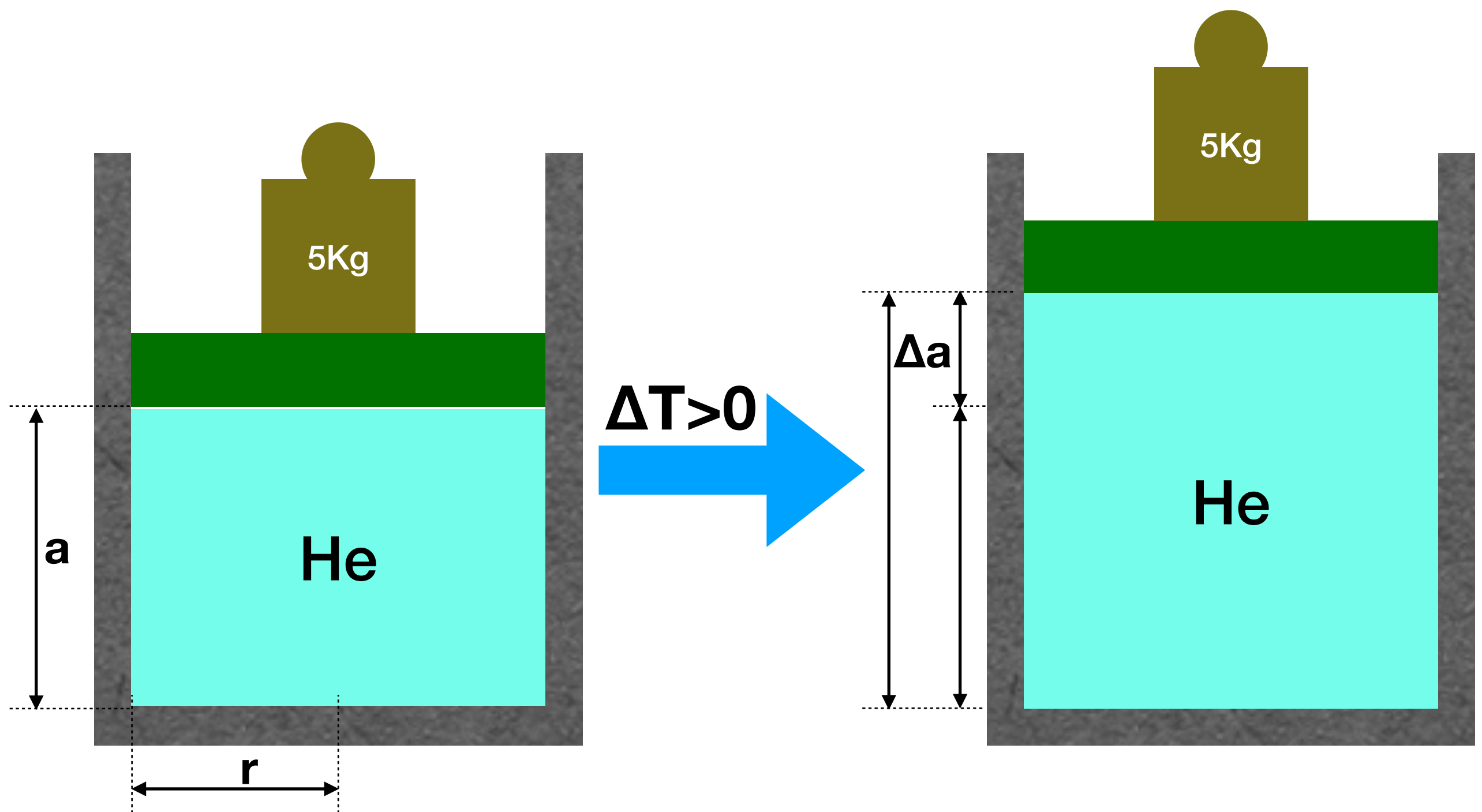
- A volume costante la parete superiore è bloccata: il lavoro espansivo vale zero:
 - $W=0$
 - $\Delta E=Q-W$
 - Quindi $\Delta E=Q_v$
 - Per un gas ideale $\Delta E=nC\Delta T$
- Scaldare He richiede meno energia che scaldare H_2 che richiede meno energia che scaldare H_2O .
- A volume costante aumentare la temperatura vuol dire aumentare la pressione e viceversa.



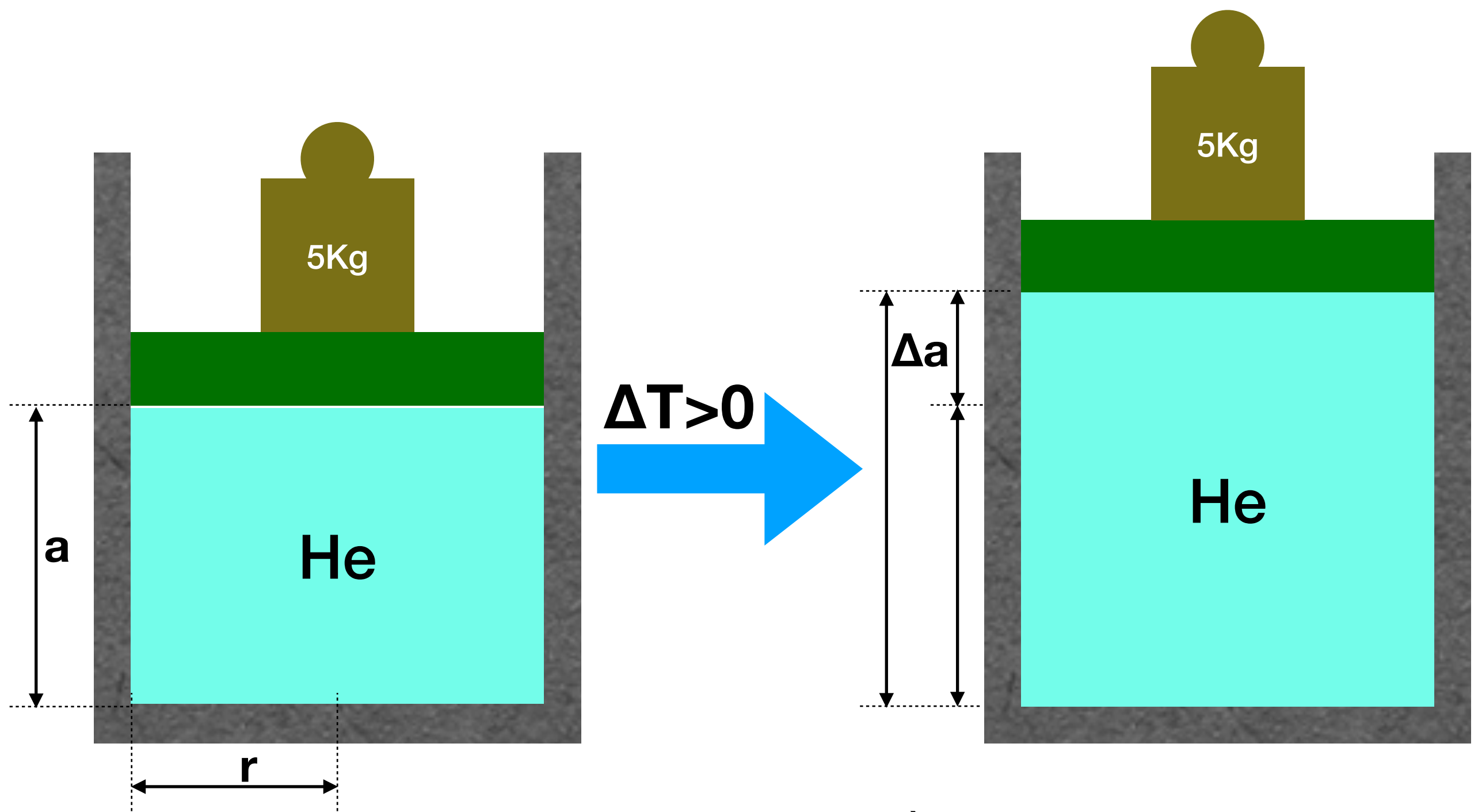
Entalpia ed Energia interna nel caso dei gas ideali.

- A pressione costante aumentare la temperatura vuol dire aumentare il volume e viceversa.
- Per rimanere a pressione costante dobbiamo sbloccare la parete mobile.





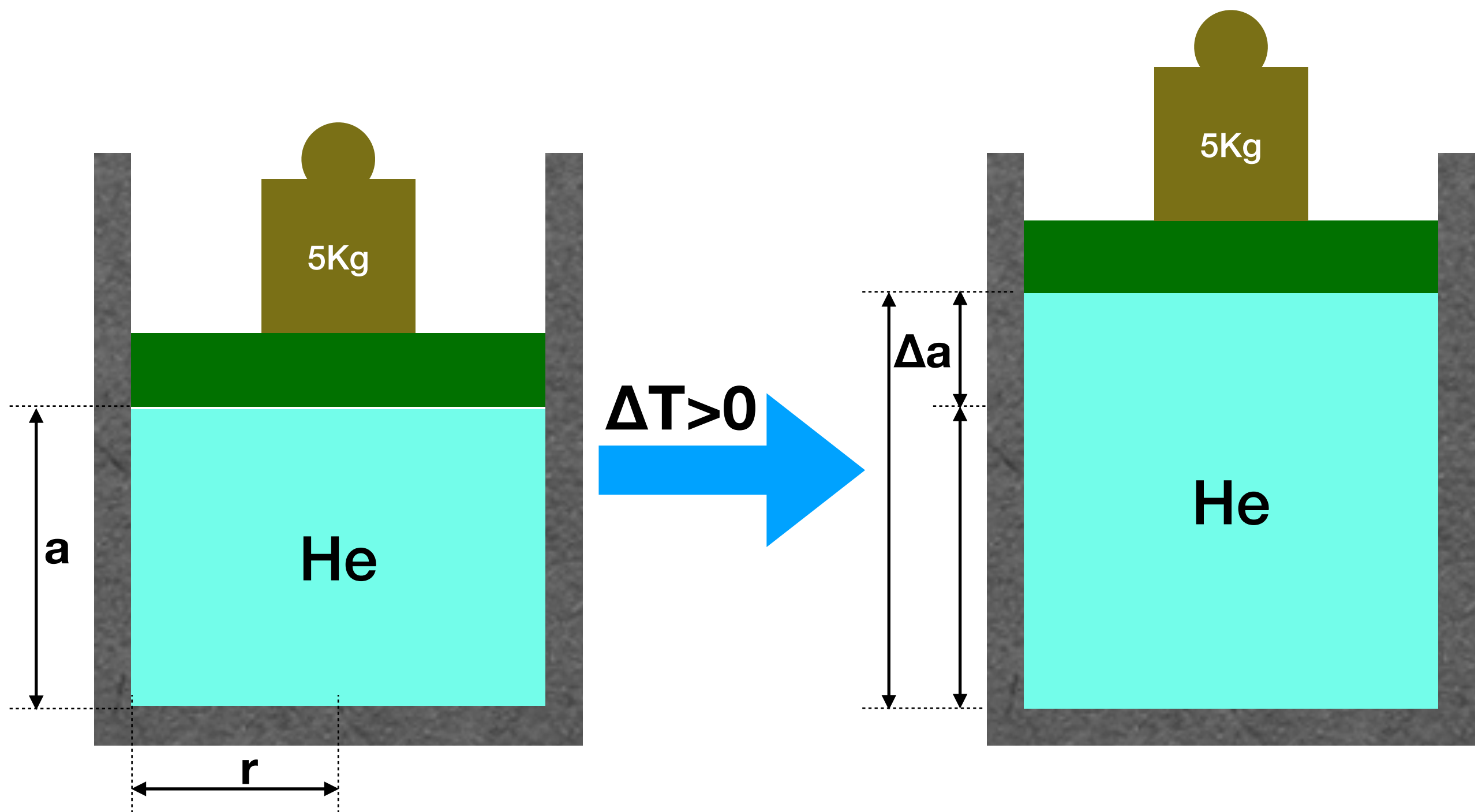
- La pressione è data da una forza su una superficie: la forza è la forza peso del peso sulla parete più il peso della parete stessa, più tutta la colonna d'aria sulla verticale (pressione atmosferica). Questa forza è pari alla massa di tutti questi oggetti per l'accelerazione di gravità $F=mg$



- Se il recipiente che qui vediamo in sezione è cilindrico:

- $P = F/S = mg/S = mg/(\pi r^2)$.

- La variazione di volume è $\Delta V = \Delta a \cdot S = \Delta a \cdot \pi r^2$



- Il lavoro espansivo vale $P\Delta V$ $W=P\Delta V=mg/(\pi r^2)*\Delta a*\pi r^2=mg\Delta a$.
- L'ambiente acquista energia potenziale perché solleva la parete, il peso e la colonna d'aria: $E=mg\Delta a$. **Conservo l'energia!**

Entalpia come calore a volume costante

- $\Delta E = Q_P - P\Delta V$. Il segno "-" perché $\Delta E = Q - W$.
- $\Delta H = Q_P = \Delta E + P\Delta V$
- Se scaldo di ΔT a pressione costante ho:
- $\Delta H = nC\Delta T + P\Delta V$ ma $P\Delta V = nR\Delta T$ allora
 - $\Delta H = nC\Delta T + nR\Delta T = n(C+R)\Delta T$.
- **Scaldare a pressione costante richiede più energia che a volume costante perché devo obbligatoriamente compiere un lavoro espansivo.**

ΔH e ΔE

- $\Delta E = nC\Delta T = nC_v\Delta T$
- $\Delta H = n(C+R)\Delta T = nC_p\Delta T$
- $C_p = C_v + R$
- Queste formule valgono **solo per i gas ideali**.
- In generale ΔE dipende anche dalla variazione di volume e ΔH dipende anche dalla variazione di pressione.
- Ma dato che scaldando un qualunque sistema esso si espande abbiamo sempre **$C_p > C_v$** .

Tipo di gas

C_v

C_p

Monoatomico

$3/2R$

$5/2R$

Poliatomico lineare

$5/2R$

$7/2R$

Poliatomico non lineare

$3R$

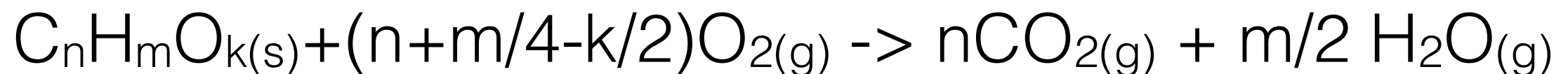
$4R$

come misurare l'entalpia?

- Per misurare l'entalpia di una reazione questa deve avvenire con completezza ovvero si devono consumare tutti i reagenti.
- Deve essere univoca, ovvero deve avvenire solo quella reazione ma non altre in concorrenza.
- Ci occuperemo brevemente delle entalpie delle reazioni organiche.
- Le reazioni più facili da far avvenire sono quelle di combustione.

reazioni di combustione

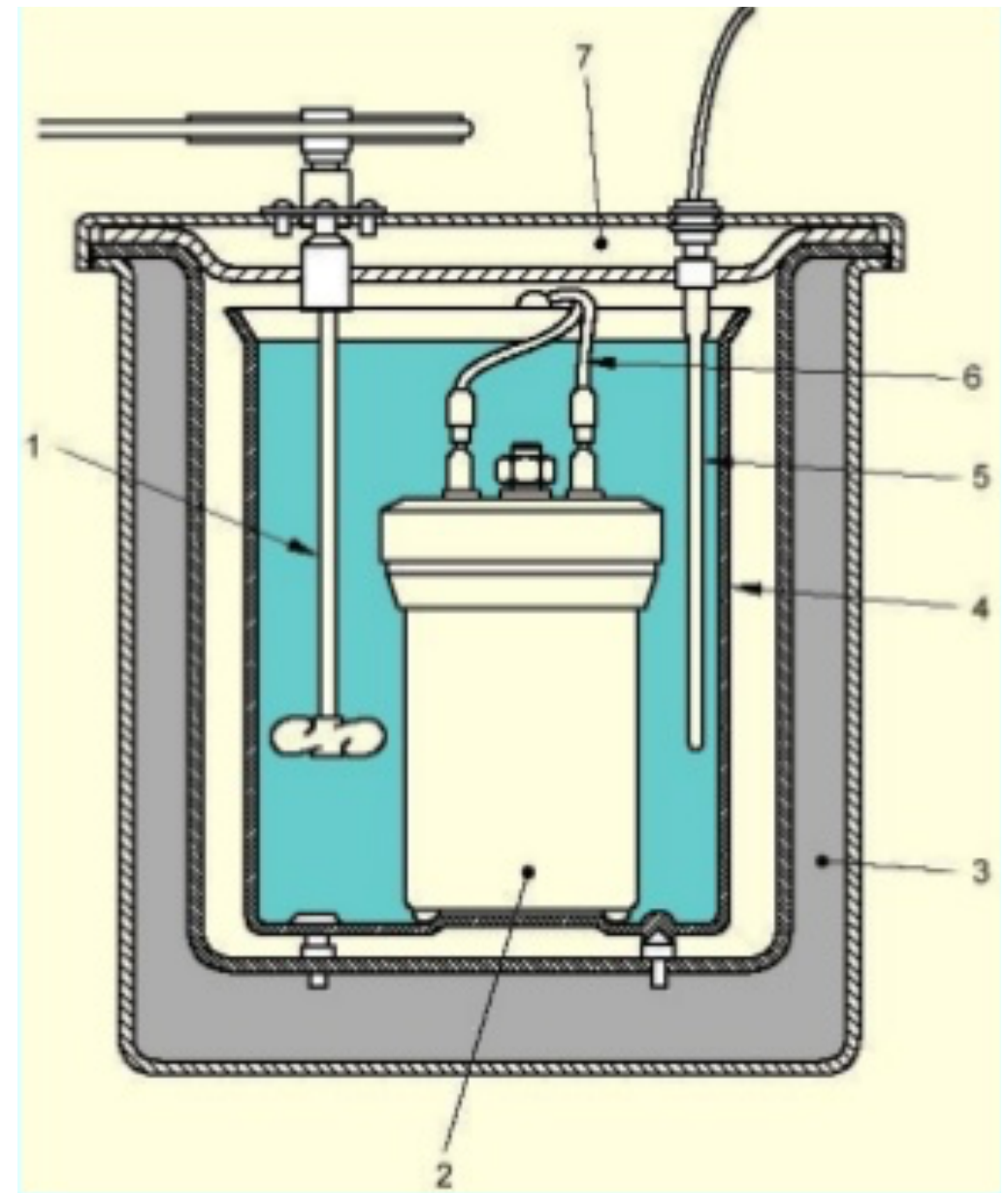
- Un composto organico contenente solo C, H, O reagisce con O_2 per dare CO_2 ed H_2O
- metano: $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$
- glucosio: $C_6H_{12}O_{6(s)} + 6 O_{2(g)} \rightarrow 6 CO_{2(g)} + 6 H_2O_{(g)}$
- genericamente:



la bomba di Mahler

- È lo strumento usato comunemente in laboratorio per misurare le entalpie di combustione.
- Consiste della bomba propriamente detta e di un calorimetro.

1. agitatore meccanico.
2. bomba di Mahler .
3. parete isolante.
4. recipiente per l'acqua.
5. termometro.
6. contatti per l'innesco.
7. coperchio.



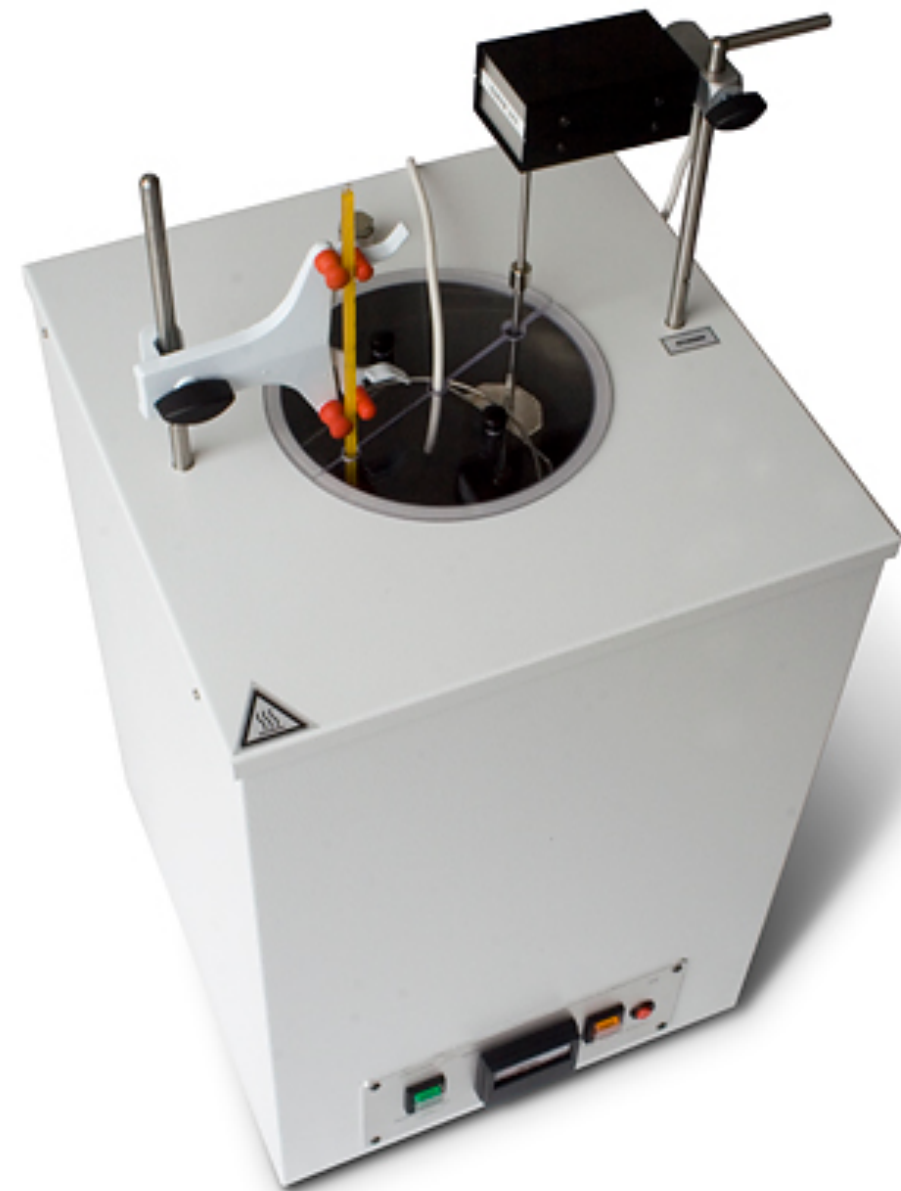
la Bomba di Mahler

- Si pesa una certa quantità di sostanza (solida ed essiccata).
- si fa passare un filo metallico.
- si appoggia sull'anellino.
- si collega il filo ai contatti
- si chiude
- si carica ossigeno a 20 atm (eccesso per completezza).

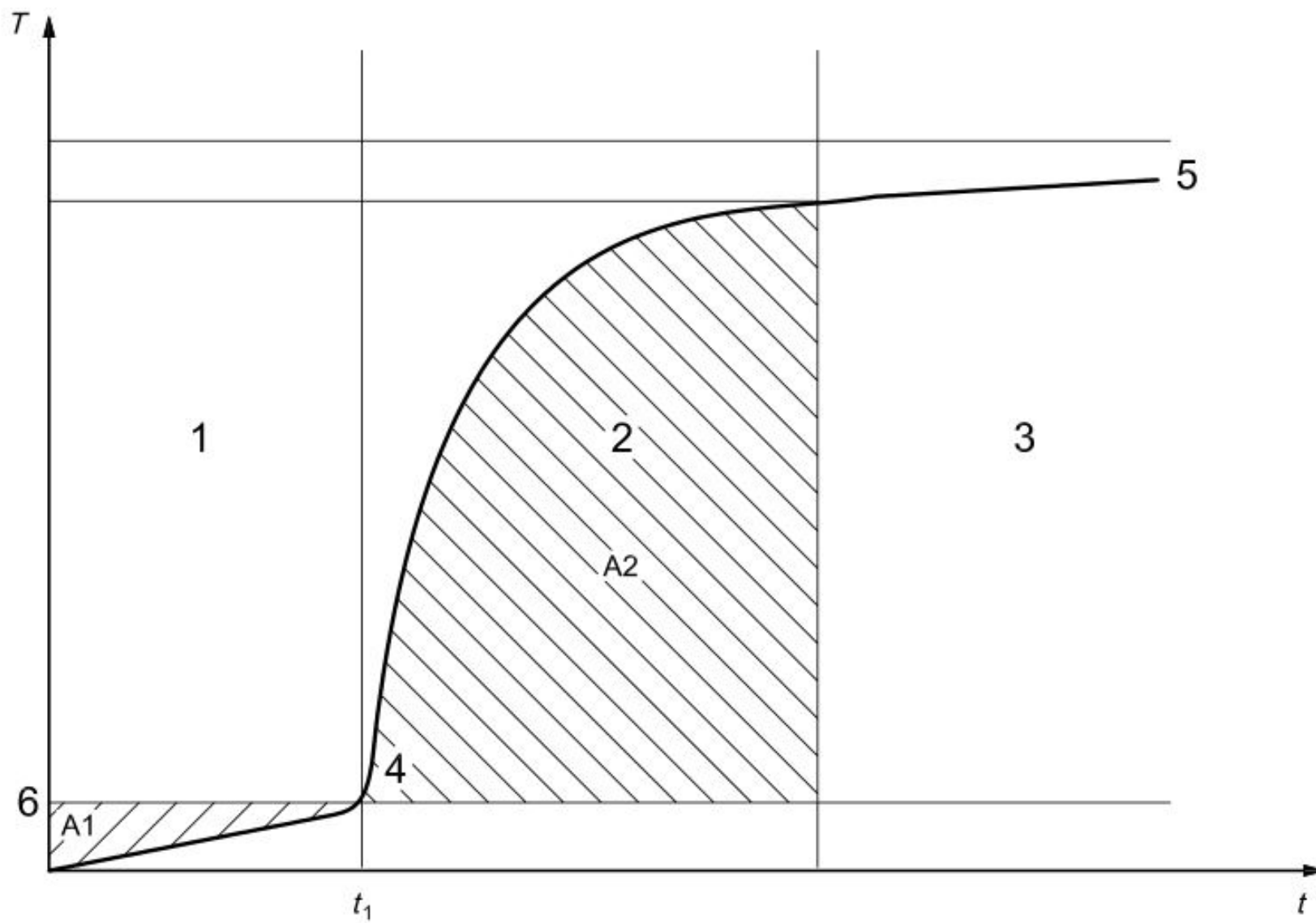


la Bomba di Mahler

- Si mette la bomba nel calorimetro.
- si collegano i contatti.
- si chiude.
- si lascia stabilizzare la temperatura.
- si fa partire la combustione premendo il pulsante di innesco.
- si osserva la variazione di temperatura.



la bomba di Mahler.



la bomba di Mahler.

- Usando una sostanza standard 1 per cui é nota l'entalpia di combustione si misura la capacità termica del calorimetro:

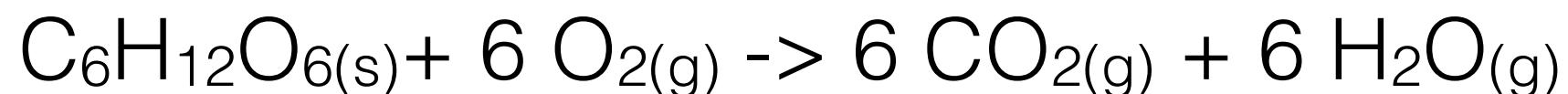
$$C\Delta T_1 = n_1 Q_{1\text{comb}}$$

- Misurando il ΔT_2 della sostanza 2 si risale alla sua entalpia di combustione:

$$C\Delta T_2 = n_2 Q_{2\text{comb}}$$

Attenzione!!!!

- La Bomba é un recipiente rigido. Siamo in condizioni di volume costante. Misuriamo un ΔE !!!!!!!
- $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$
- Δn é la variazione di numero di **molecole di gas** fra reagenti e prodotti:



- $\Delta n = 6 + 6 - 6 = 6.$

le calorie degli alimenti

- Sono misurate con questo sistema.
- Il nostro metabolismo genera energia usando l'ossigeno per "bruciare" gli alimenti a CO_2 ed H_2O .
- La reazione di trasformazione in vivo avviene in molti stadi e senza fiamme... (ed a pressione ambiente).

capacità termica di liquidi e solidi ($C_P \sim C_V$)

- I liquidi sono sistemi complessi. Non esistono modelli semplici. Dobbiamo misurare le capacità termiche molari.

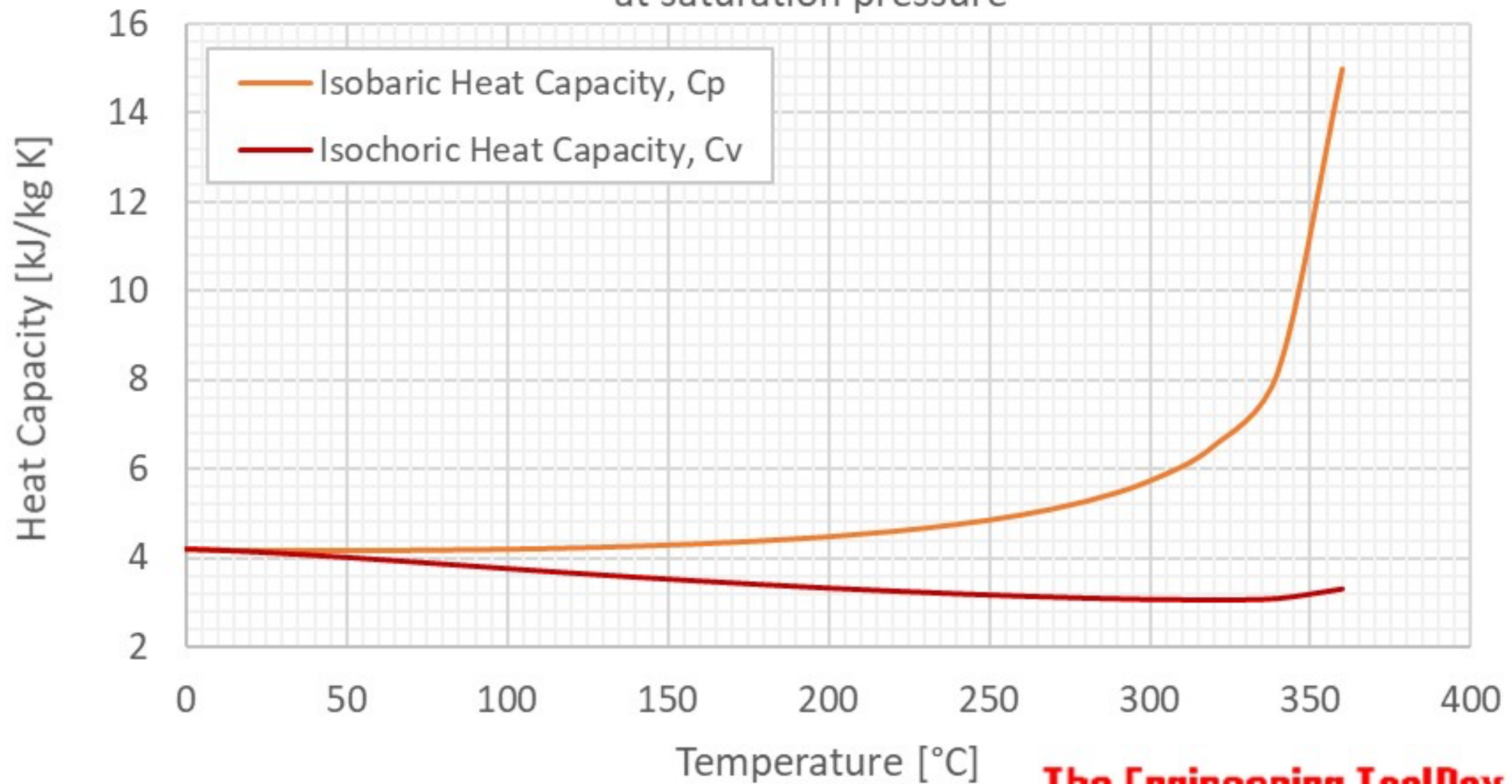
- Esempio: H_2O : $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} =$

$$18 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1} =$$

$$75.4 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

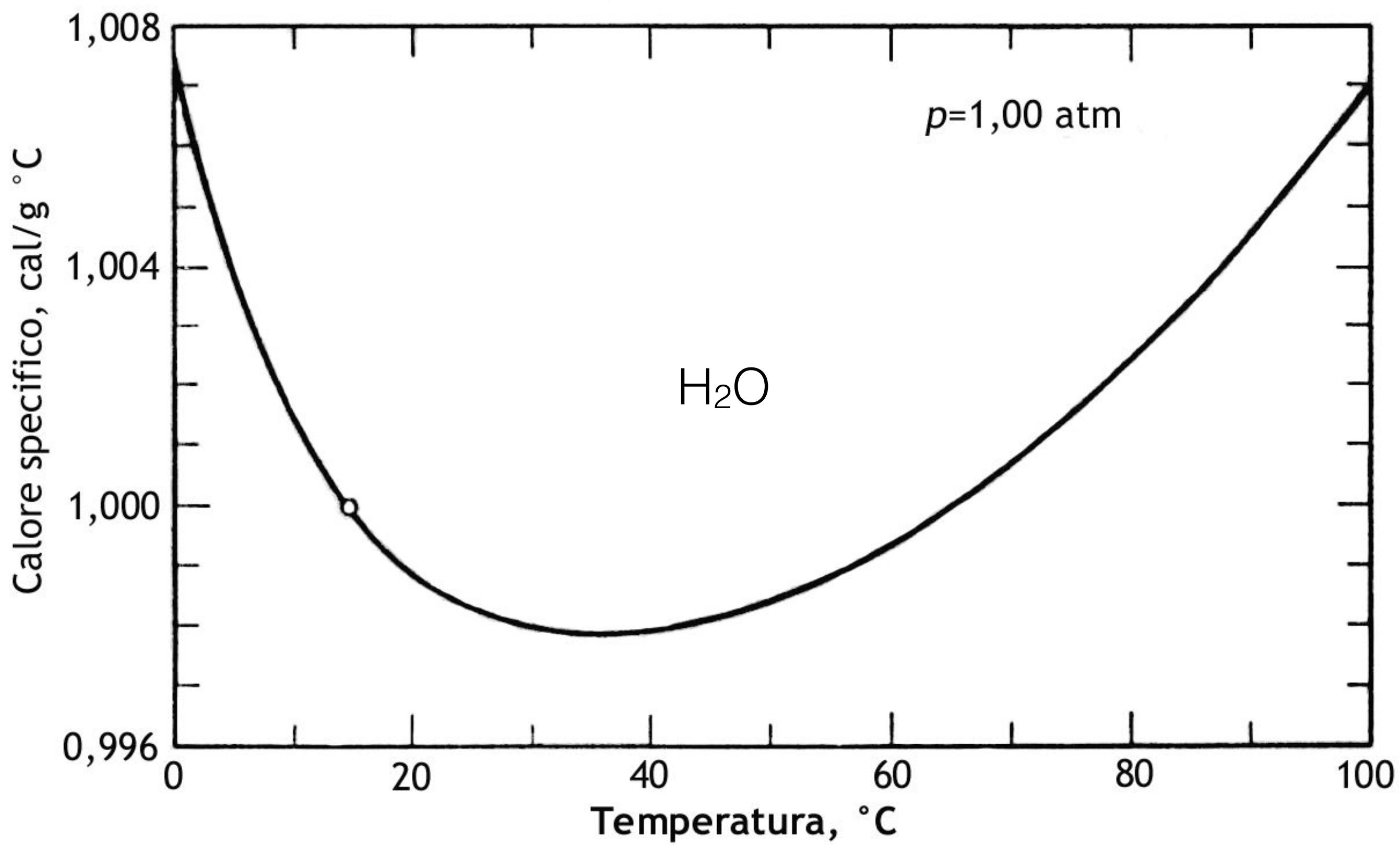
- Metanolo: $81.0 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- Etanolo: $112.0 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- Propanolo: $144.0 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Heat capacity of water at saturation pressure



The Engineering ToolBox

www.EngineeringToolBox.com



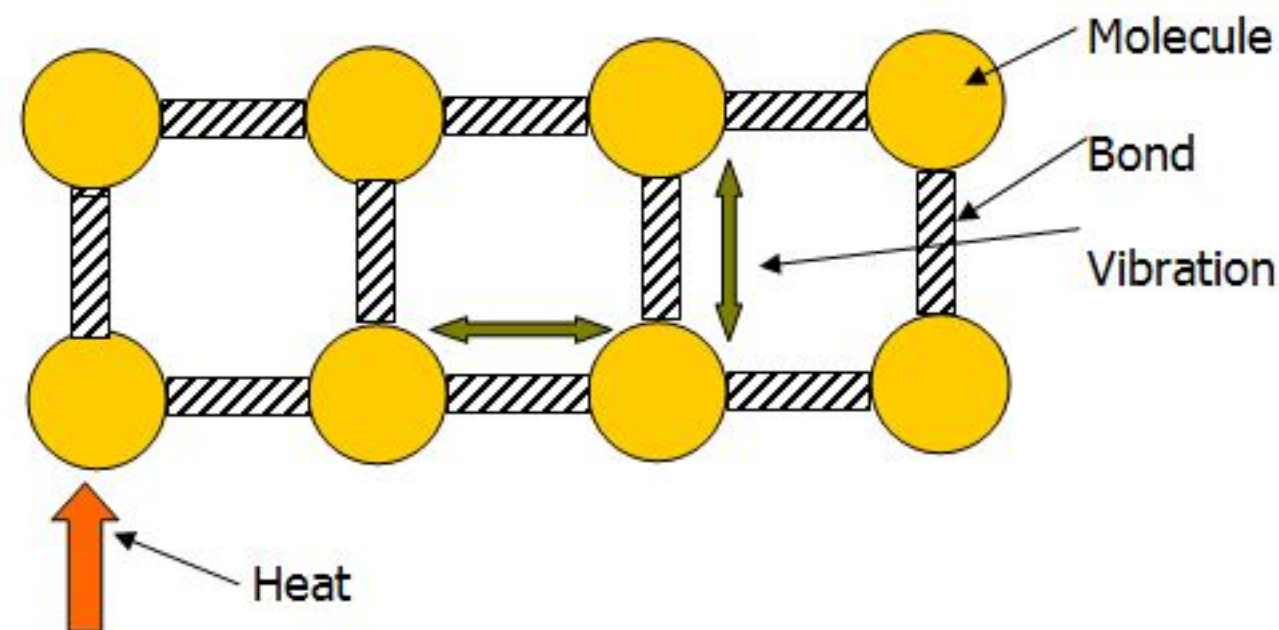
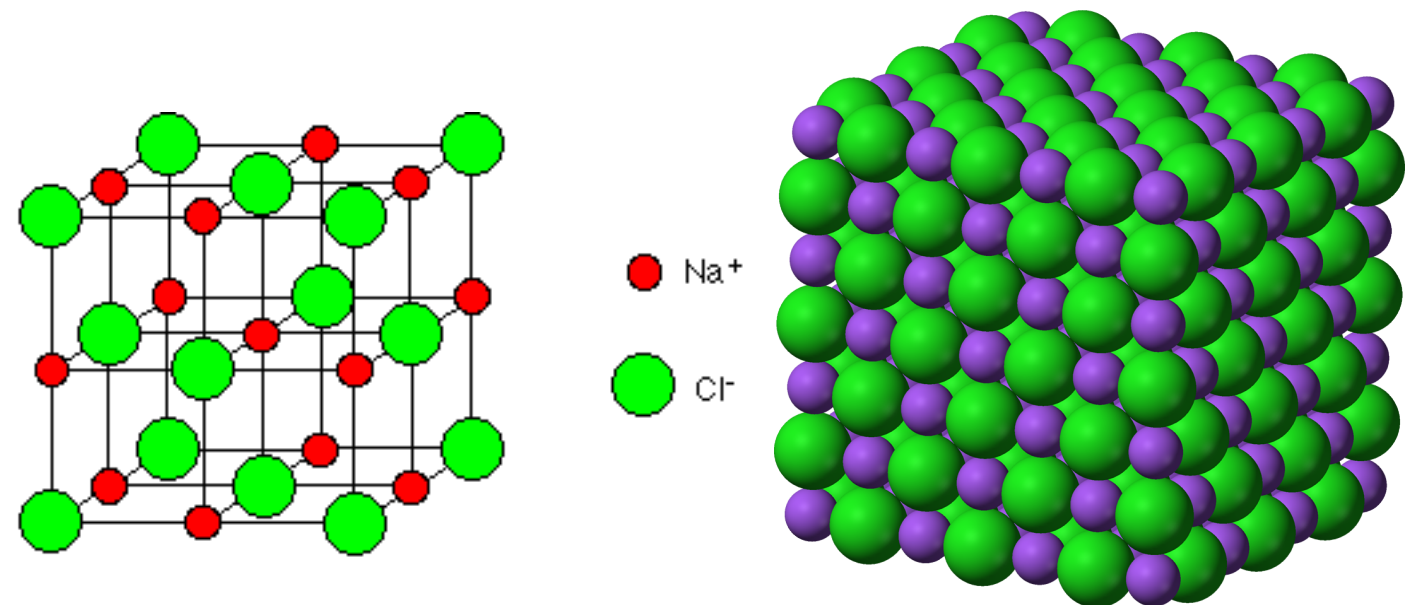
la legge di Dulong e Petit

- Vale per i **solidi cristallini**.
- Esempio: sali (NaCl, etc...) ma anche metalli o altri materiali regolari.
- Non vale per i solidi amorfi (vetro) che sono, da questo punto di vista più simili ai liquidi.
- Per un solido $C_p \sim C_v = C$. Un solido si espande poco. La differenza fra pressione costante e volume costante é meno importante. Si parla, genericamente, di capacità termica molare.
- $C \sim 3R$.
- Una molecola (od uno ione) in reticolo cristallino presenta 6 gradi di libertà vibrazionali.

la legge di Dulong e Petit

$$C \sim 3R$$

- Per esempio: il cristallo di NaCl.
- Ogni ione ha 6 primi vicini ovvero sei ioni che gli stanno accanto nel reticolo.
- In questa struttura molto rigida gli unici gradi di libertà sono vibrazionali ovvero gli ioni oscillano intorno alla posizione di equilibrio.
- È come se ogni coppia di vicini fosse collegata da una molla.
- Ho sei molle per ogni ione/molecola ovvero **sei gradi di libertà**.



reazioni termochimiche

- Una reazione termochimica é una reazione in cui una molecola cambia di stato:
- $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- Troviamo tabulate le entalpie di fusione ed evaporazione o di sublimazione.

Elementi

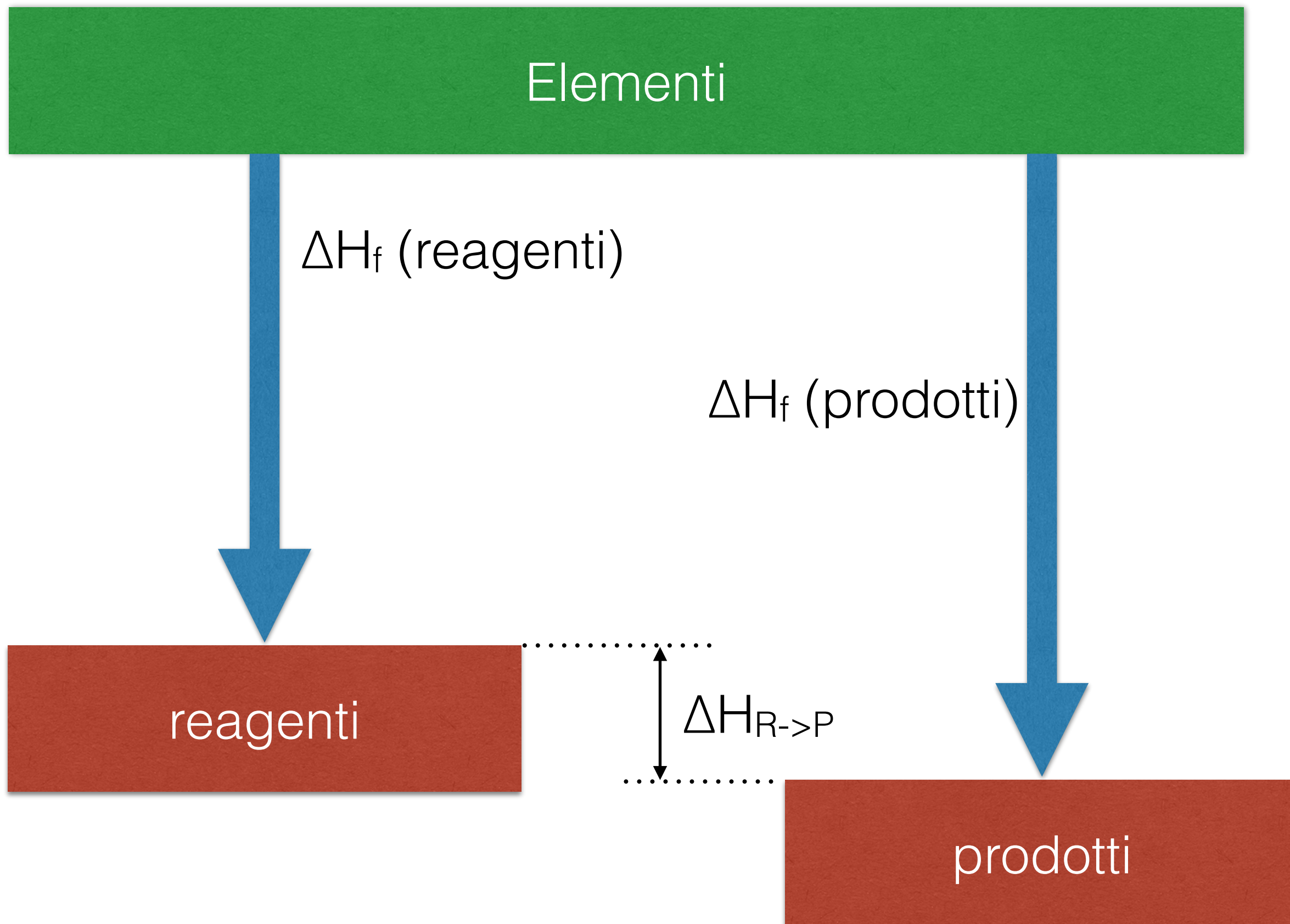
ΔH_f (reagenti)

ΔH_f (prodotti)

reagenti

$\Delta H_{R \rightarrow P}$

prodotti



Entalpia di reazione

- Ogni reazione chimica produce calore o richiede calore. Dato che la maggior parte delle reazioni chimiche avviene a pressione costante in genere si parla di entalpia di reazione $\Delta H_{R \rightarrow P}$.
- Se $\Delta H_{R \rightarrow P} < 0$ la reazione produce calore ovvero riscalda l'ambiente e si dice esotermica.
- Se $\Delta H_{R \rightarrow P} > 0$ la reazione richiede calore dall'ambiente e si dice endotermica.

.

Entalpia di reazione

- Non esistono equazioni semplici per calcolare il ΔH di reazione.
- Per la reazione inversa vale $\Delta H_{R \rightarrow P} = -\Delta H_{P \rightarrow R}$.
- Nella pratica sono tabulate le entalpie di classi particolari di reazioni.

.

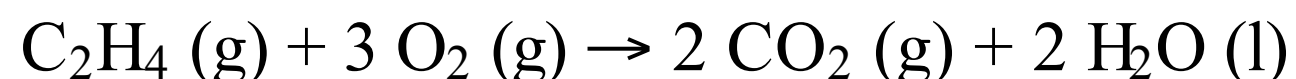
esempio

1. Calculate ΔH for the reaction $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, from the following data.

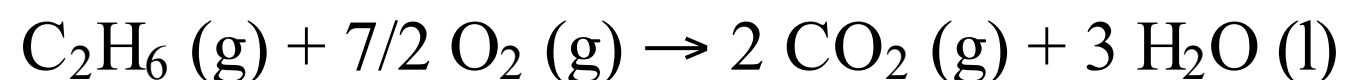


passo 0: controllare che siano bilanciate e
gli stati di aggregazione.
Numerare le reazioni.

1. Calculate ΔH for the reaction $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, from the following data.



$$\textcircled{1} \quad \Delta H = -1411. \text{ kJ/mole}$$



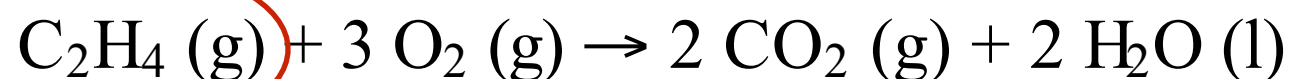
$$\textcircled{2} \quad \Delta H = -1560. \text{ kJ/mole}$$



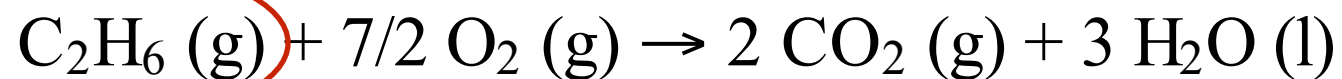
$$\textcircled{3} \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ/mole}$$

passo 1: individuare prodotti e reagenti della reazione finale

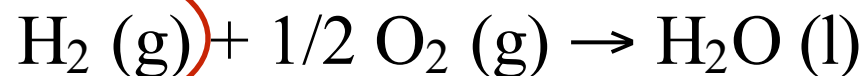
1. Calculate ΔH for the reaction $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, from the following data.



$$\textcircled{1} \quad \Delta H = -1411. \text{ kJ/mole}$$



$$\textcircled{2} \quad \Delta H = -1560. \text{ kJ/mole}$$



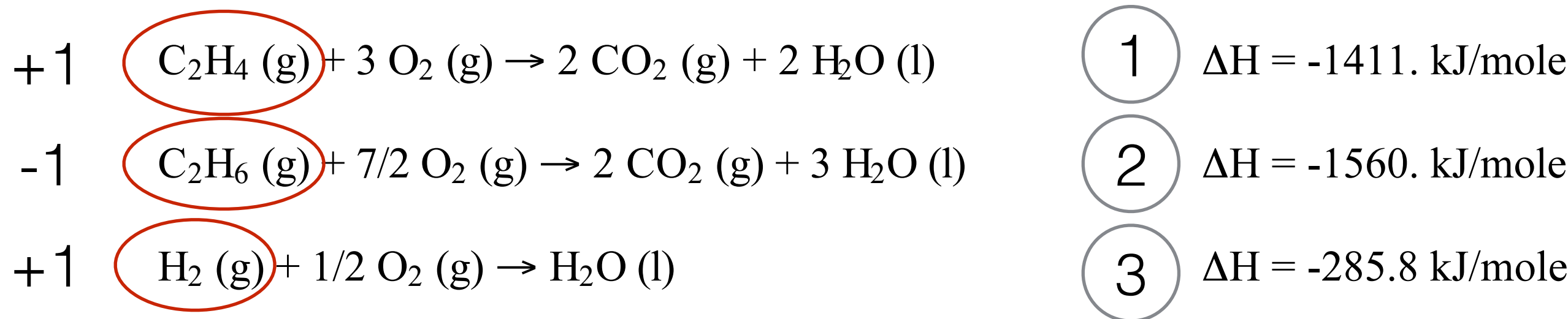
$$\textcircled{3} \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ/mole}$$

- Osservazioni:

1. Abbiamo le reazioni di combustione di tutti i prodotti e reagenti.
2. Dobbiamo eliminare O_2 , CO_2 ed H_2O .

passo 2: determinare i coefficienti delle varie reazioni.

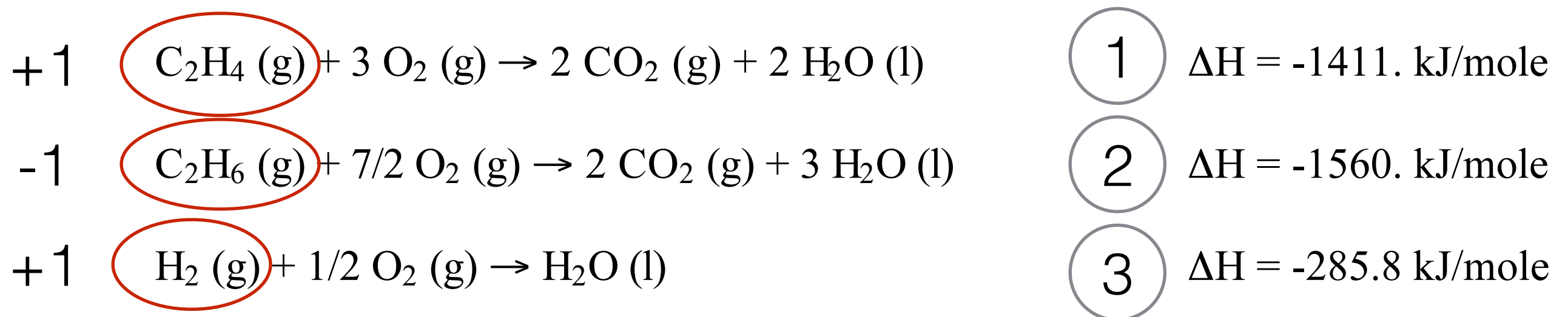
1. Calculate ΔH for the reaction $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, from the following data.



$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = -1411 - (-1560) + (-285.8) =$$
$$-1411 + 1560 - 285.8 = -136.9 \text{ KJ/mole}$$

passo 3: controllare i coefficienti stechiometrici.

1. Calculate ΔH for the reaction $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, from the following data.



- $\text{O}_2(\text{g}): 3 - 7/2 + 1/2 = (6 - 7 + 1)/2 = 0.$
- $\text{CO}_2(\text{g}): 2 - 2 = 0.$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2 - 3 + 1 = 0.$

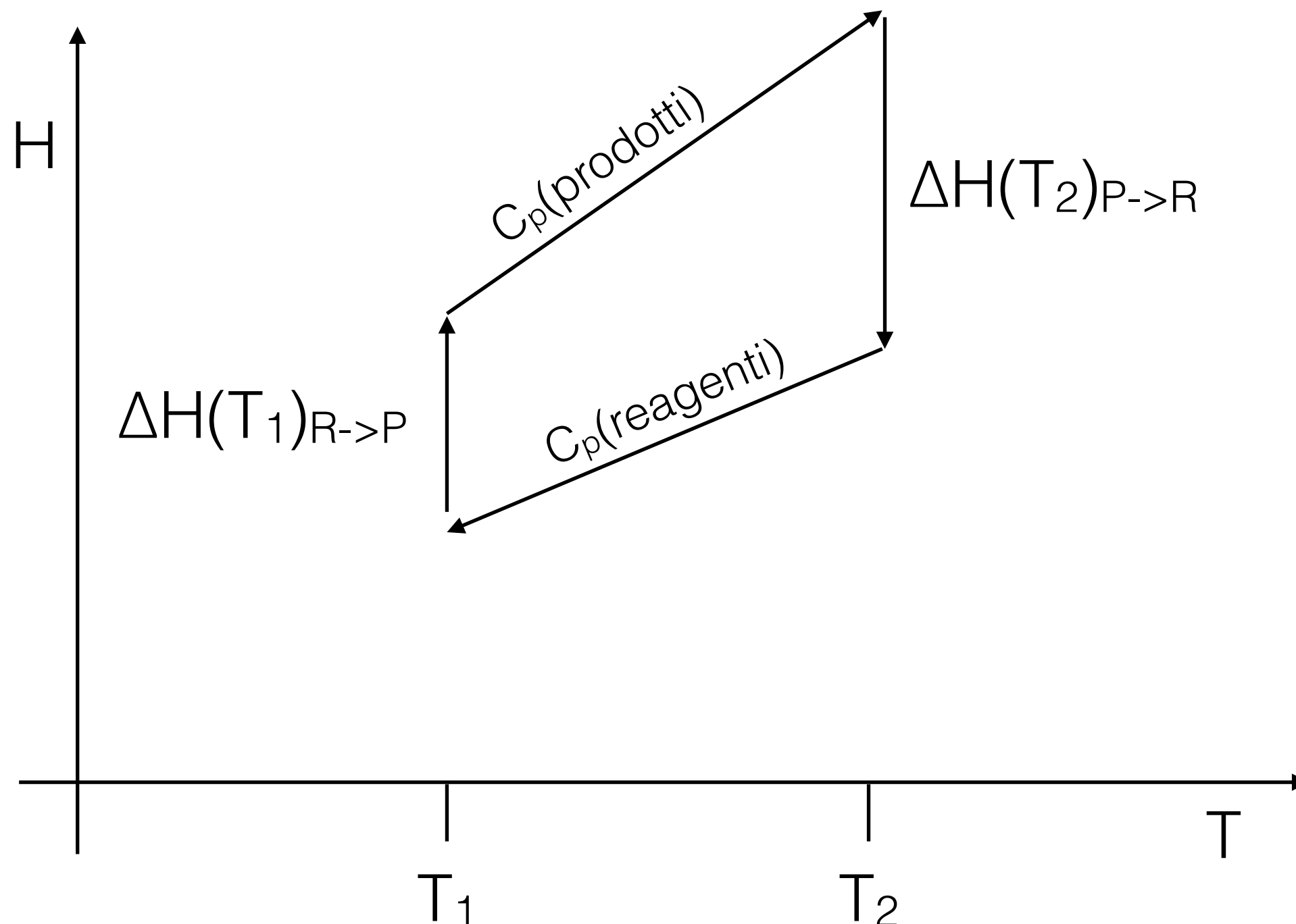
equazione di Kirkchoff

- La capacità termica a pressione costante é la derivata dell'entapia rispetto alla temperatura.
- Se $C_p \sim$ costante (vero per piccoli intervalli di temperatura) allora

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

- ΔC_p é la differenza di capacità termica fra prodotti e reagenti.

equazione di Kirkchoff come ciclo termodinamico



Esempio 1

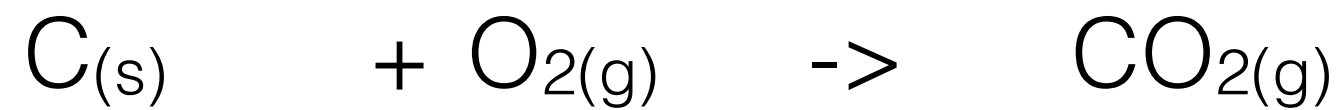


C_p	$7/2R$	$7/2R$	$7/2R$
-------	--------	--------	--------

	reagenti	prodotti
totale	$7/2R + 7/2R = 7R$	$2 \cdot 7/2R = 7R$

$\Delta C_p =$	$C_p(\text{prodotti}) - C_p(\text{reagenti}) = 7R - 7R = 0$
----------------	---

Esempio 2



C_p

$3R$

$7/2R$

$7/2R$

totale

reagenti
 $3R + 7/2R = 13/2R$

prodotti
 $7/2R$

ΔC_p

$C_p(\text{prodotti}) - C_p(\text{reagenti}) =$
 $7/2R - 13/2R = -6/2R = -3R$