



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Aspetti Energetici della Chimica (cap. 5)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

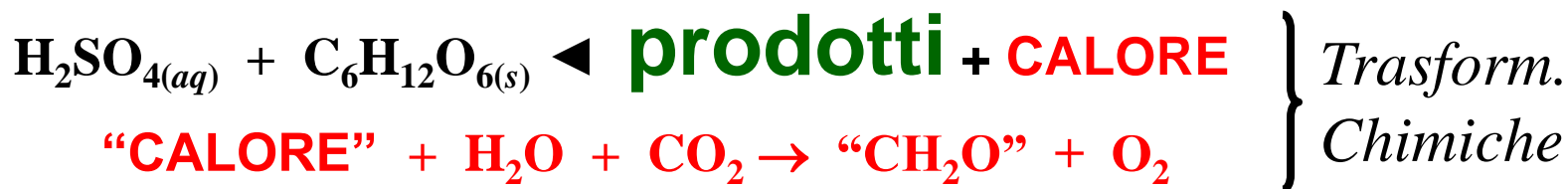


- **Forme di Energia e loro Interconversione**
- **1^a Legge della Termodinamica**
- **Termochimica: Entalpia - Calori di Reazione e Trasformazioni chimiche**
- **Calorimetria**
- **Cicli Termodinamici e Legge di Hess**
- **Calori standard di reazione (ΔH^0_{rxn})**



Calore e Trasformazioni

Le trasformazioni chimiche e fisiche implicano frequentemente il guadagno o la perdita di **CALORE** (energia termica)



Il **CALORE** è una forma di ENERGIA, una proprietà estensiva a differenza della temperatura (proprietà intensiva che è una misura del freddo e del caldo).



Energia Cinetica

L'**energia** è la forza trainante per i cambiamenti e assume forme diverse. Un cambiamento è spesso associato a certe quantità di energia e le quantità di energia si possono misurare sulla base delle quantità variate.

Il **calore** è energia in trasferimento o energia trasferita.

Energia cinetica
= energia di movimento

$$KE = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

m = massa

v = velocità





Energia Potenziale

Energia di posizione o energia stoccata, per es.

$$PE = m \cdot g \cdot h$$

$m = \text{massa}$
 $g = \text{costante gravitazionale}$
 $h = \text{altezza}$



Energia chimica è l'energia immagazzinata nelle unità strutturali (legami) delle sostanze chimiche.

Energia Elettrostatica è l'energia potenziale che deriva dall'interazione di particelle cariche.

$$E_{el} \propto \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

Q_1 e Q_2 cariche
alla distanza d



Energia Interna, U

- U è l'energia totale (potenziale e cinetica) di un sistema legate alle particelle che compongono il sistema:



Traslazionale



Rotazionale



Vibrazionale



Elettrostatica
(intermolecolare)

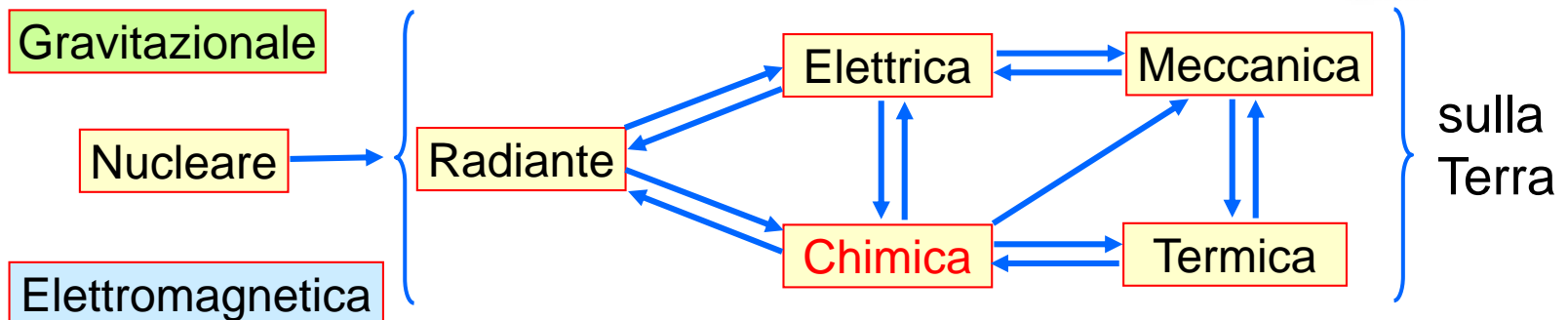
Essa comprende:

- **Energia cinetica traslazionale**
- **Rotazioni molecolari**
- **Vibrazioni molecolari**
- **Attrazioni intermolecolari**
- **Legami Chimici**
- **En. Atomica (elettroni-nuclei)**
- **En. Nucleare (int. particelle nel nucleo)**



Energia – Forme e Qualità

- L'energia è la capacità di compiere un lavoro. (**L'energia è la valuta comune di tutti gli aspetti della vita fisica**)
- *Lavoro è l'atto che produce un cambiamento di configurazione di un sistema.*
- L'energia si presenta in diverse forme:

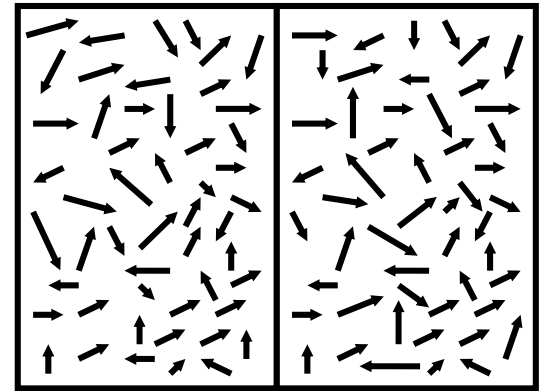
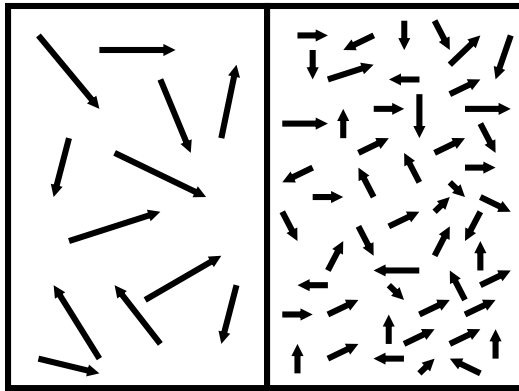
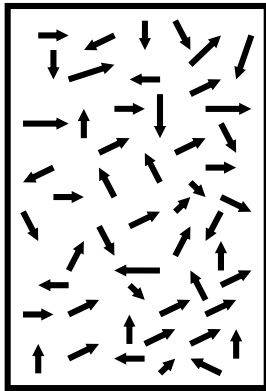
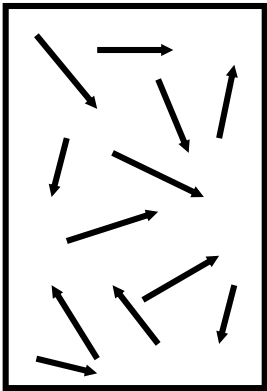


L'**energia chimica**, ovvero quella liberata nella rottura e formazione di legami fra gli atomi attraverso le reazioni chimiche, è quella che riveste la maggiore influenza sulle attività umane. *E' presente nell'Universo in quantità trascurabile rispetto alle altre.*



Calore = Energia Cinetica (KE)

Il calore “fluisce” dall’oggetto caldo a quello freddo



CALDO **FREDDO**

Se messi a contatto...

Le collisioni trasferiscono KE dal corpo caldo a quello freddo fino ad uguagliarsi

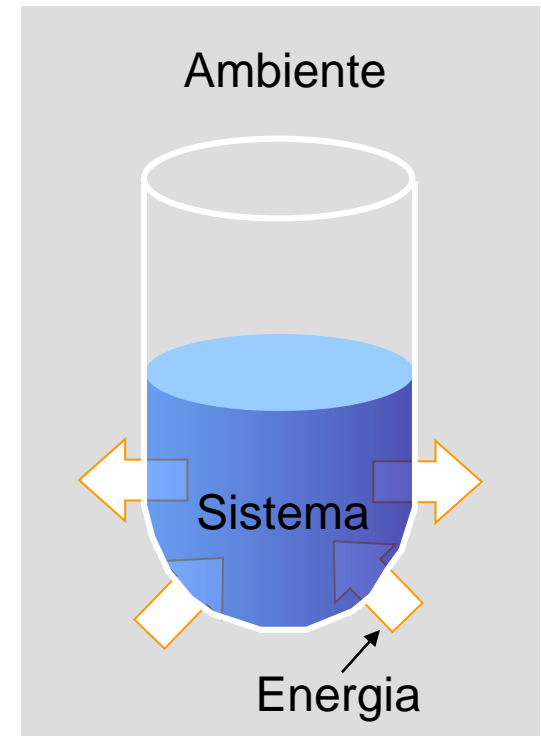


Definizioni Termochimiche

Sistema: Parte dell'Universo le cui variazioni si stanno misurando.

Ambiente: Tutto ciò che è rilevante per la variazione è definito come "ambiente".

Energia Interna: La somma dell'energia cinetica e potenziale di tutte le particelle nel sistema.



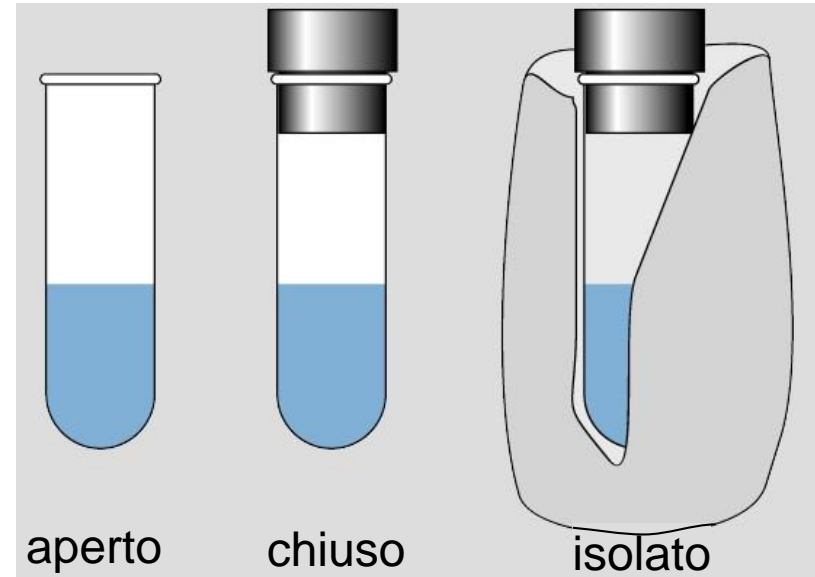
L'energia si può convertire da una forma all'altra ad una velocità fissa, e non si può distruggere o creare. In altre parole, l'energia si conserva. La quantità di calore q segue la legge

$$q_{\text{sistema}} + q_{\text{ambiente}} = 0$$



Sistema e Ambiente

- I sistemi **aperti** scambiano materia ed energia.
- I sistemi **chiusi** scambiano solo energia.
- I sistemi **isolati** non scambiano nulla -
adiabatici





Definizioni (cont.)

Energia (U) : E' la capacità di compiere lavoro o trasferire calore.

Calore (q) : E' l'energia termica trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di differenze di temperatura.

Altre forme di energia: luminosa, elettrica, cinetica, potenziale

Lavoro (w): L'energia trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di una forza che opera su una distanza.

$$\textit{lavoro} = \textit{forza} \times \textit{distanza} \quad (J = N \cdot m) \quad (\text{massa} \times \text{accel.} \times \text{dist.})$$

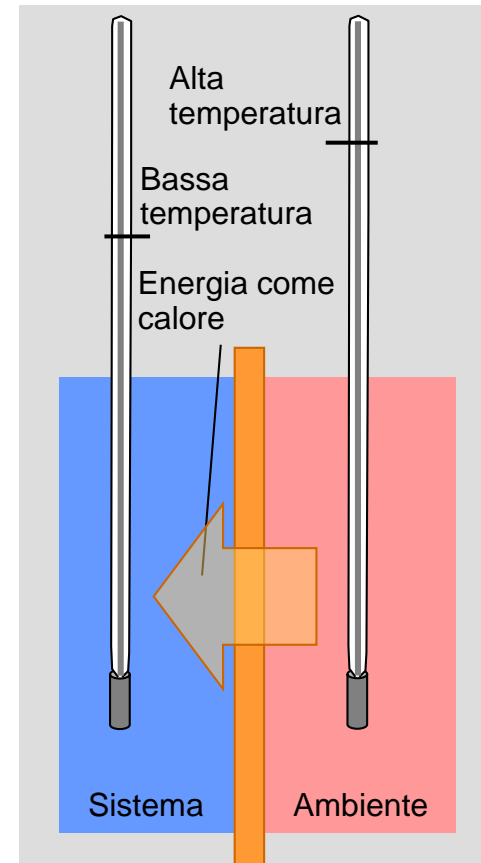
Il lavoro meccanico può essere gravitazionale, elettrico, di estensione, di espansione di superficie.

L'energia totale trasferita tra il sistema chiuso e il suo ambiente:

$$\Delta U = q + w$$



- Il calore fluisce dai punti caldi ai punti freddi.
- Si può cambiare l'energia di un sistema in tre modi:
 - Variando la quantità di materia (E è una grandezza estensiva).
 - Riscaldando o raffreddando il sistema.
 - Compiendo lavoro



Unità SI - **Joule**

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$\text{joule (J)} = N \cdot m = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$$

$$\text{British Thermal Unit} = 1 \text{ Btu} = 1055 \text{ J}$$

1 caloria = calore richiesto per alzare la temperatura di 1.00 g di H₂O di 1.0 °C (da 14.5 a 15.5°C).

$$1000 \text{ cal} = 1 \text{ kilocaloria} = 1 \text{ kcal}$$



James Joule
1818-1889

- Tutti i tipi di attività fisiche si possono valutare in termini di energia:
 - Combustione di 1 m³ di gas naturale = $3.7 \times 10^7 \text{ J}$
 - Lavoro fisico umano (1 ora di duro lavoro) = $2.5 \times 10^6 \text{ J}$
 - Produzione di un prodotto (Energia in un automobile) = $7 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Ma anche i consumi:
 - **Televisione: 90 watt, 4 ore al giorno** = $4.7 \times 10^8 \text{ J}$



	uso annuale pro capite	
	Energia	Materiali
Metabolismo umano di base (immissione di biomasse via nutrizione)	3.5 GJ	1 t
Cacciatori-raccoglitori (uso incontrollato dell'energia solare)	10-20 GJ	2-3 t
Società Agricola (uso controllato dell'energia solare)	60-80 GJ	4-5 t
Società Industriale/Tecnologica (uso di energia fossile)	250 GJ	20-22 t

Fonti di Energia Usate dall'Uomo

La maggior parte dell'energia usata dall'uomo è ricavata da varie fonti, alcune primarie, altre derivate da queste.

Fonti Primarie:

- Energia solare
- Energia lunare
- Energia geo
 - Geotermica
 - Nucleare

Fonti Derivate:

Primo ordine

- **Combustibili Fossili**
- Biomasse
- Cadute d'Acqua
- Maree
- Vento
- Onde

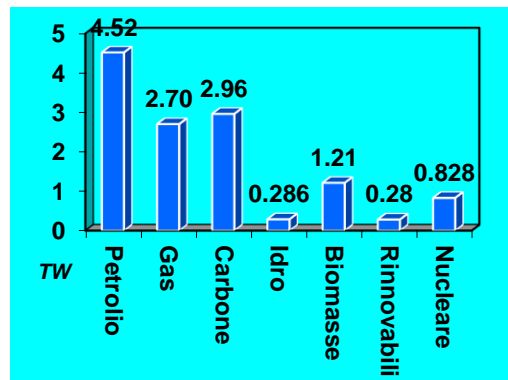
Secondo ordine

- Elettricità
- Animale
- Umana

Valori medi della distribuzione dei consumi di energia (in TW)

Totale: 13.0 ,
U.S.A.: 3.3 ,
Italia : 0.25

(TW = Tera watt)





Energia Interna in Sistemi Isolati

Nei sistemi isolati si verifica che:

- Non si può compiere lavoro o riscaldare il sistema

$$q = 0, w = 0, \Delta U = 0$$

- Questo costituisce il fondamento della Legge di Conservazione dell'Energia. ***Non si può creare né distruggere l'energia.***
- Esclude che si possano costruire macchine con regime di funzionamento a moto perpetuo.

L'energia interna di un sistema isolato è perciò costante:

$$U_{int.} = \text{costante}$$



Energia Interna

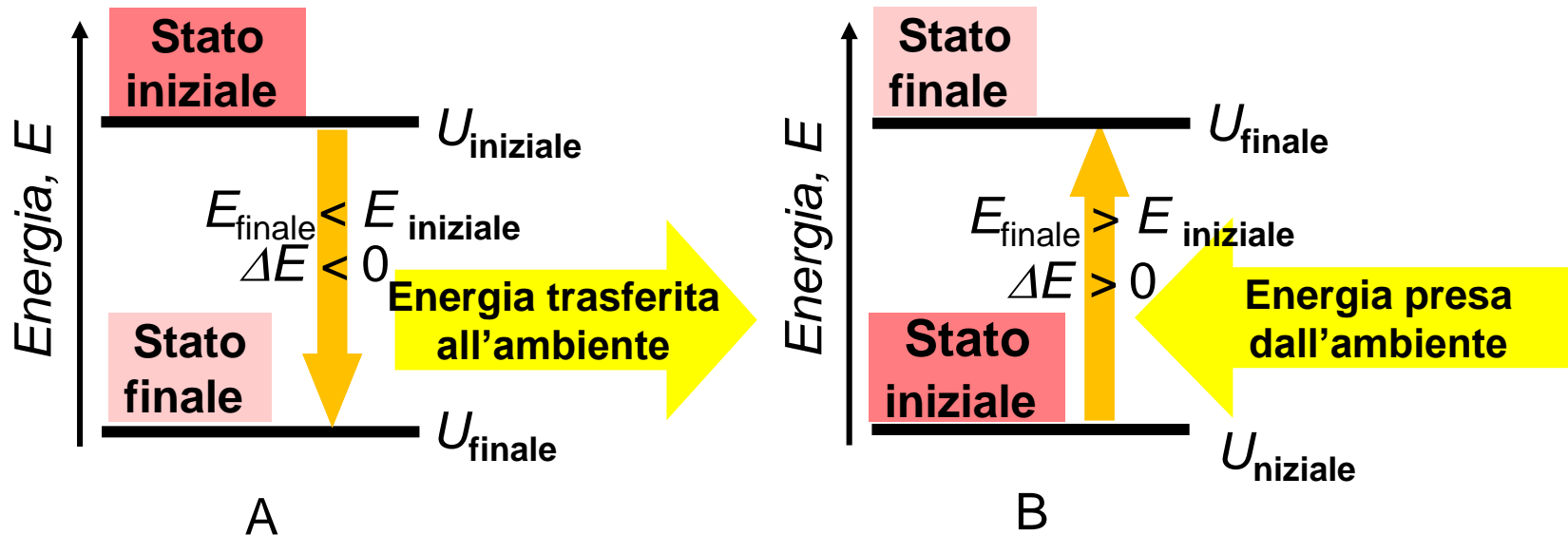
- L'energia totale di un sistema è l'energia interna.
- L'energia interna è la somma di tutte le forme di energia:
 - cinetiche
 - potenziali
- Si preferisce misurare le differenze di energia interna di un sistema anziché il valore assoluto perché è difficile valutare il contenuto energetico totale di un sistema. Inoltre, le variazioni energetiche associate alle trasformazioni di un sistema sono spesso numeri piccoli rispetto all'energia interna.
- Si sfrutta il fatto che U è Funzione di Stato.

$$\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale} = E_{prodotti} - E_{reagenti}$$

Per reazioni chimiche



Diagrammi Energetici

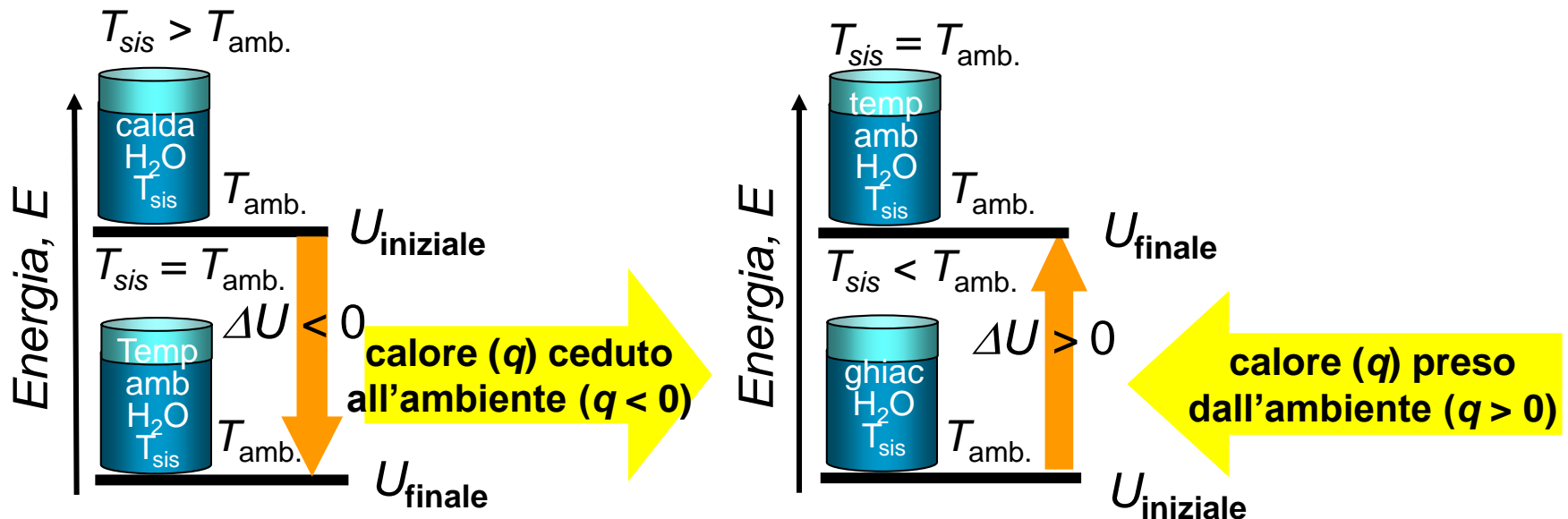


➤ E del sistema diminuisce

➤ E del sistema aumenta

Diagramma Energetico = rappresentazione grafica del salto energetico tra contenuti diversi di energia interna (U) [$U_{finale} - U_{iniziale}$] di un sistema legato al trasferimento di energia tra un sistema e il suo ambiente. **La variazione d'energia del sistema è sempre accompagnata da una variazione opposta dell'intorno.**

Un Sistema che Trasferisce Energia solo come Calore (a Volume Costante)



➤ E persa come calore (negativa)

➤ E guadagnata come calore (positiva)

Per un sistema che trasferisce energia solo come calore, $w = 0$, e

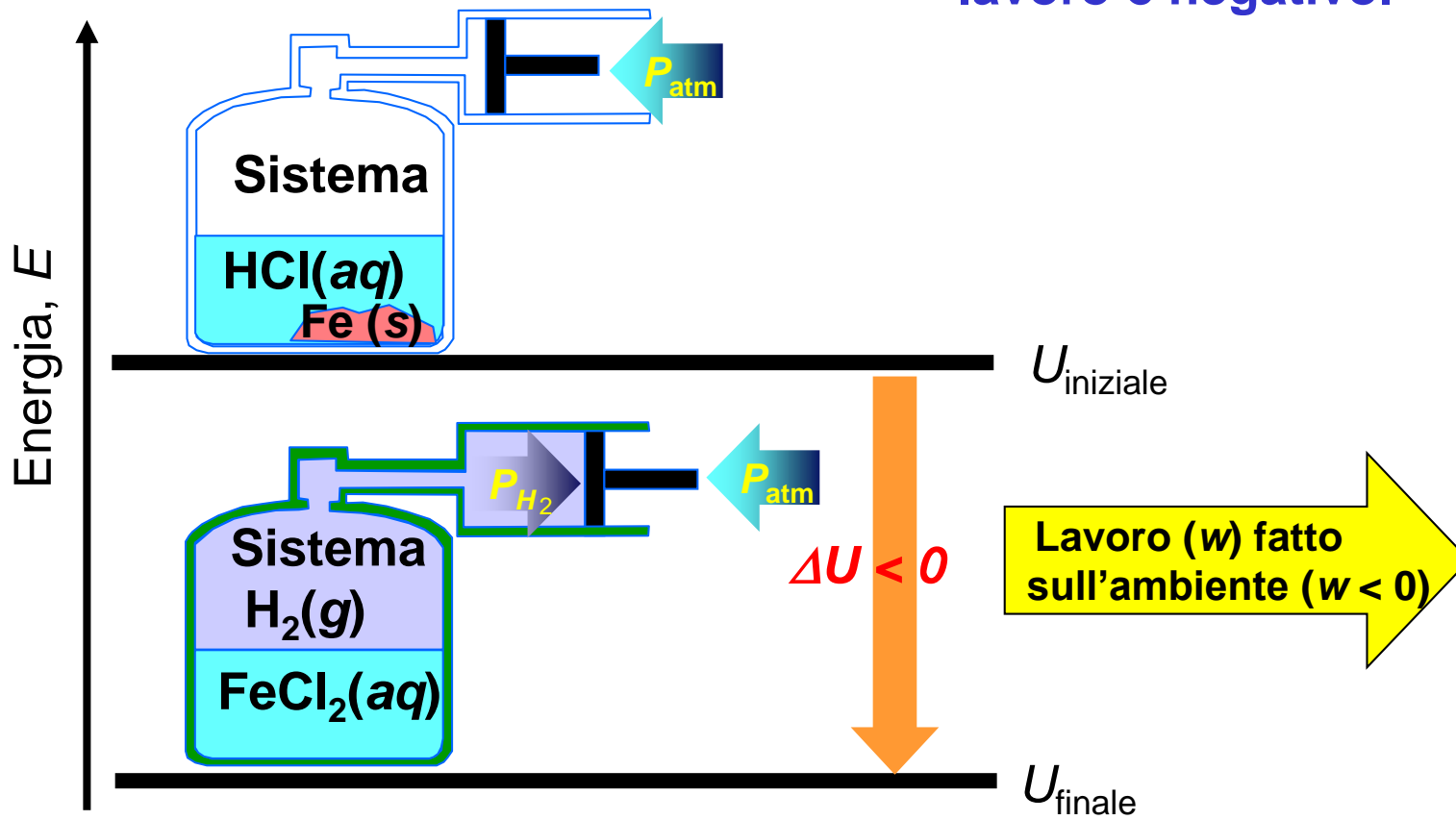
$$\Delta U = q + 0 = q$$



Un Sistema che Perde Energia solo come Lavoro

$$\Delta E = 0 + w$$

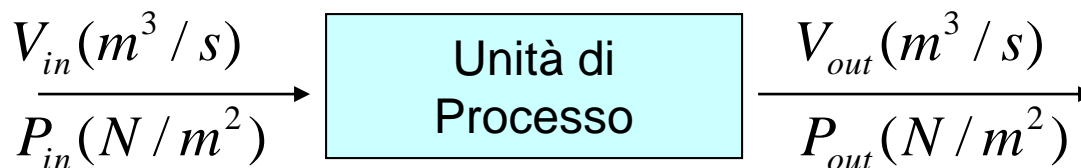
Si compie lavoro sull'ambiente, per cui il lavoro è negativo.





- **Lavoro di flusso e lavoro d'albero (rotante)**
 - **Lavoro di flusso**: lavoro fatto sul sistema per provocare un flusso di fluido all'ingresso e all'uscita (compressione di un dentifricio per farne uscire il contenuto)
 - **Lavoro d'albero**: lavoro fatto sul sistema da una parte in movimento al suo interno (rotazione di un albero motore)

$$W = W_s + W_f$$



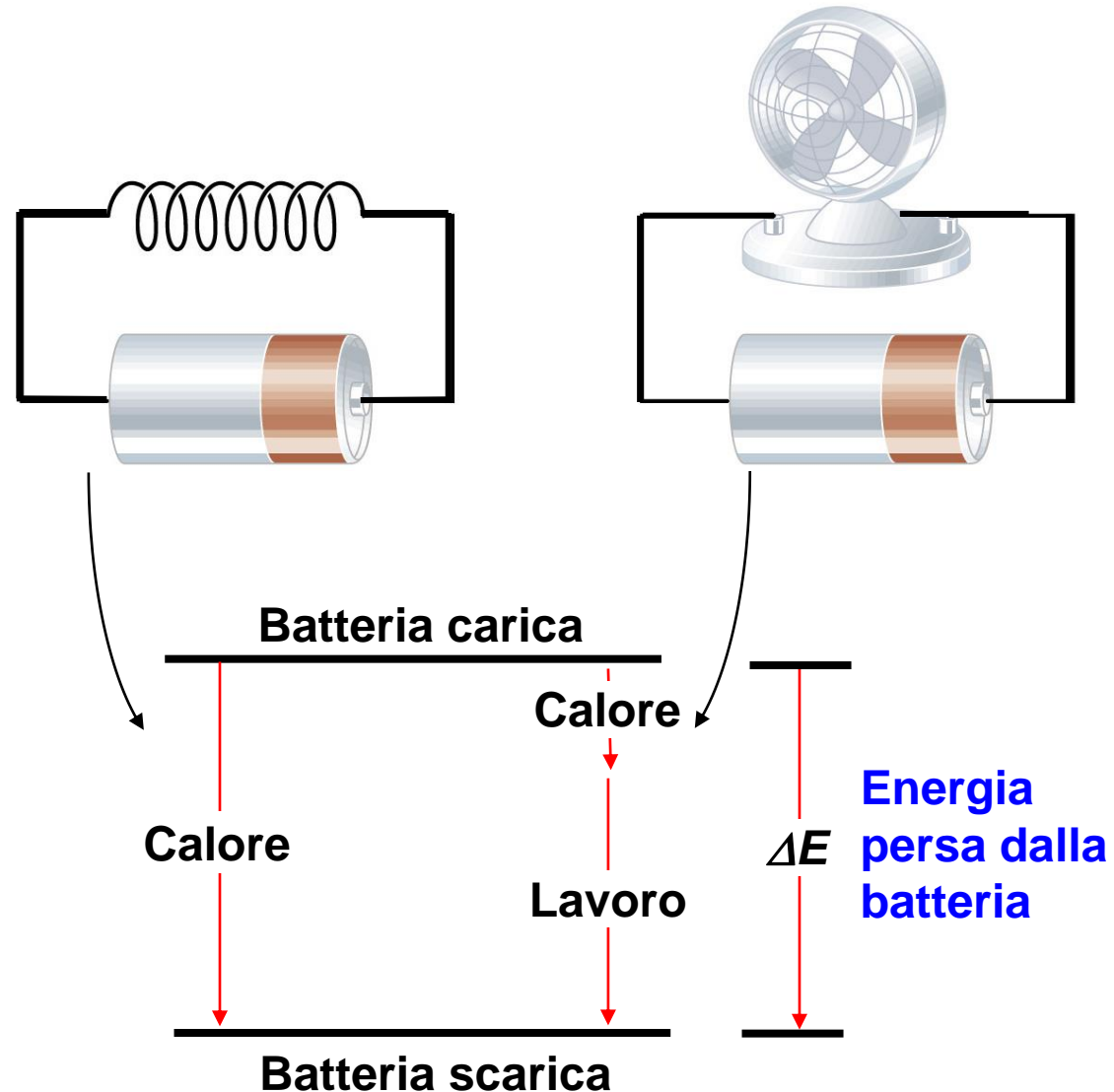
$$W_f = P_{in} V_{in} - P_{out} V_{out}$$



Funzioni di Stato

Le funzioni di stato come l'energia interna sono dipendenti solo dagli stati iniziale e finale.

L'energia totale dell'universo è costante (**si conserva**) e il ΔE è indipendente dalla via seguita per passare da uno stato all'altro.



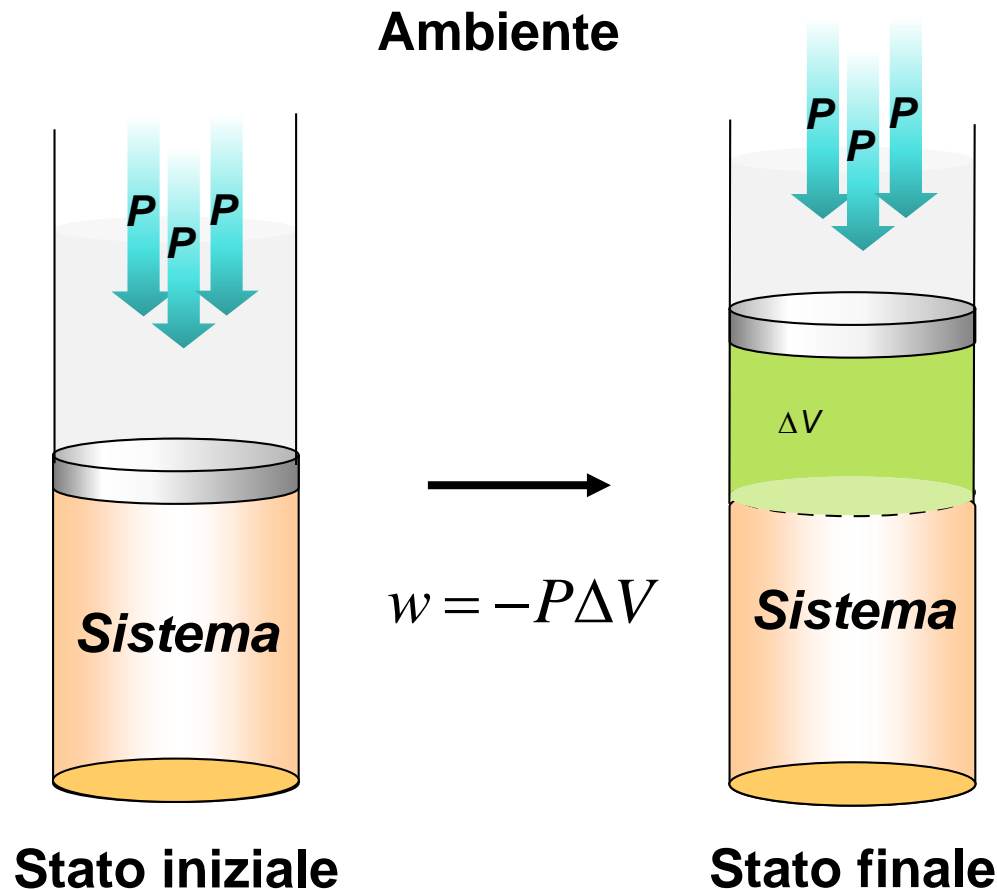
Lavoro «Pressione – Volume»

In chimica il lavoro è spesso di tipo elettrico o di espansione di gas (pressione-volume) con cambio di volume ΔV
 $\Delta V = V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}}$

Nel caso di espansione di un gas a $P = \text{costante}$, il lavoro fatto sull'ambiente è negativo

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$





Tutte le volte che si ha una variazione $\Delta(PV)$, si è compiuto del lavoro. Se la pressione è costante, sarà $\Delta(PV) = P\Delta V$.

Forza = massa \times accelerazione

$\rightarrow kg \cdot \frac{m}{s^2}$

Lavoro = forza \times distanza

$\rightarrow kg \cdot \frac{m}{s^2} \times m$ $P\Delta V = \frac{kg}{m \cdot s^2} \cdot m^3 = kg \frac{m^2}{s^2} = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$

$$P = \frac{\text{Forza}}{\text{area}}$$
$$P = \frac{kg \cdot \frac{m}{s^2}}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s^2}$$

Le unità del lavoro $P\Delta V$ corrispondono a quelle dell'energia.

1 J = 1 kPa·L

- Calore $q = \Delta H$ Lavoro $w = P\Delta V$
- $\Delta U = \Delta E = q + w$
- Convenzioni per il calore e il lavoro

q	+	Calore assorbito dal sistema	$E_{sistema} \uparrow$
q	-	Calore rilasciato dal sistema	$E_{sistema} \downarrow$
w	+	Lavoro fatto sul sistema	$E_{sistema} \uparrow$
w	-	Lavoro fatto dal sistema	$E_{sistema} \downarrow$

Convenzioni* sui Segni di q , w , e ΔU

$$\Delta U = q + w$$

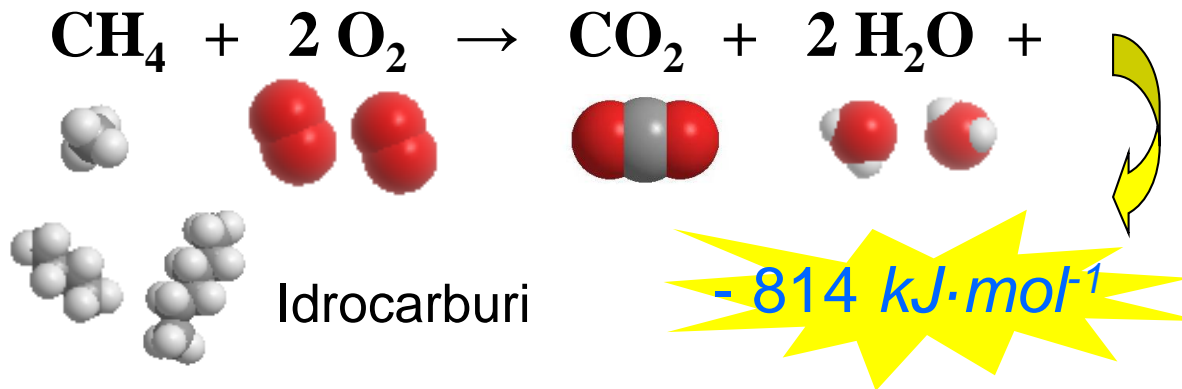
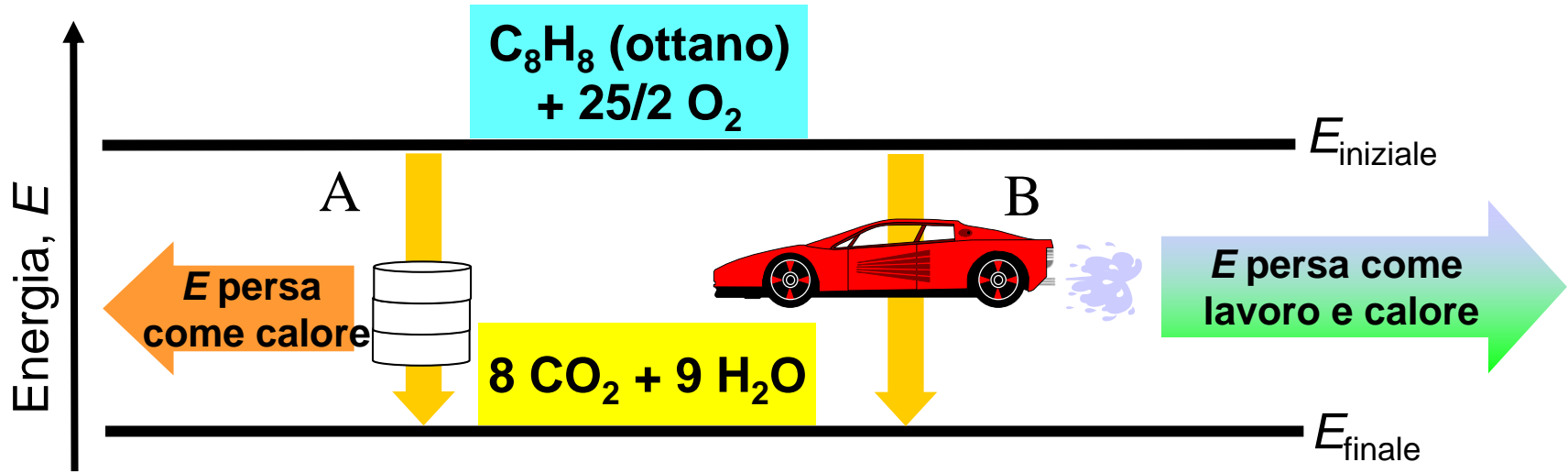
q	+	w	=	ΔU	
+		+		+	
+		-			dipende dall'entità di q e w
-		+			dipende dall'entità di q e w
-		-		-*	

*Per $q = +$ il sistema **guadagna** calore (processo endotermico);
 per $q = -$ il sistema **perde** calore (cede all'ambiente; processo esotermico).

*Per $w = +$ il lavoro è fatto **sul** sistema;
 per $w = -$ il lavoro è fatto **dal** sistema.



Due Vie Differenti per la Variazione Energetica di un Sistema



Combustibili:

- Diesel – $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
- Benzina – C_8H_{18}
- Propano – C_3H_8
- Metanolo – CH_3OH
- Metano – CH_4



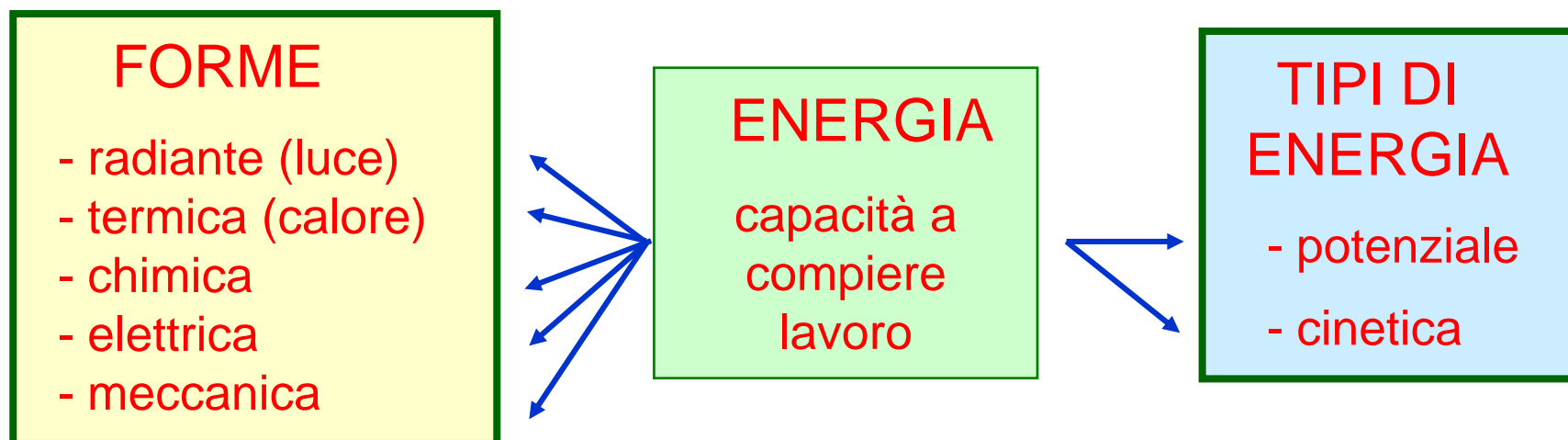
Problema: Un campione di gas viene scaldato in un cilindro, impiegando 550 kJ di calore. Un pistone comprime il gas, fornendo 700 kJ di lavoro. Quale è la variazione di energia interna del gas nel corso del processo?

Problema: Calcolare il lavoro per un sistema che assorbe 150 kJ di calore in un processo in cui l'aumento di energia interna è di 120 kJ . Il lavoro è fatto sul o dal sistema in questo processo?



“L'Energia Totale dell'Universo è Costante”

$$\Delta E(\text{universo}) = \Delta E(\text{sistema}) + \Delta E(\text{ambiente}) = 0$$



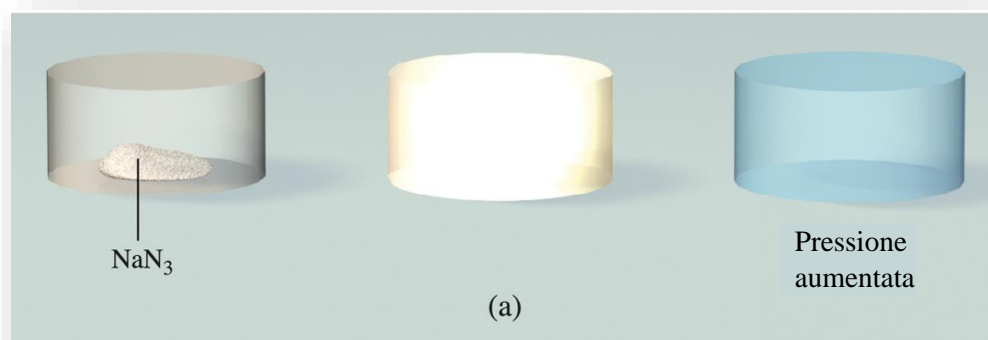


Entalpia di Reazione

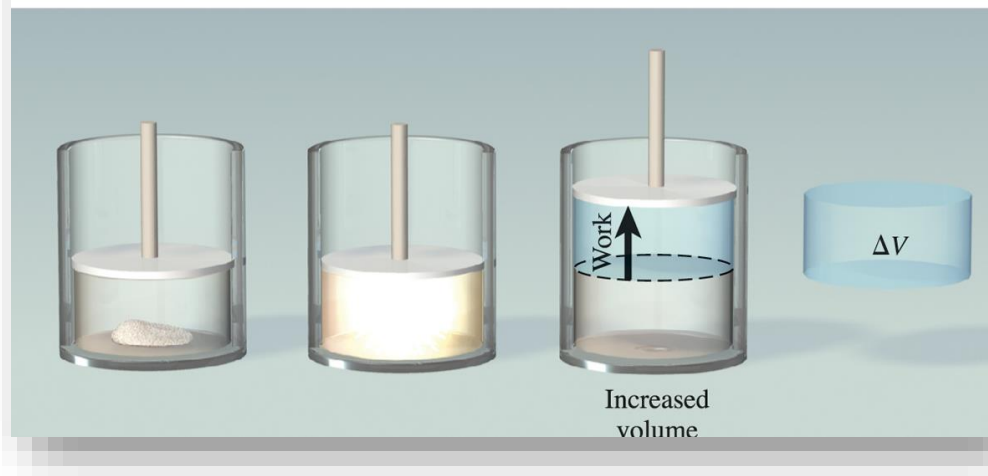
La sodio azide detona a dare una grande quantità di azoto gassoso.



In condizioni di volume costante, la pressione aumenta:



In condizioni di pressione costante, il volume aumenta:





Si compie lavoro PV, pressione-volume, quando si verifica una variazione di volume a pressione costante.

$$w = -P\Delta V$$



$$\Delta U = q + w$$



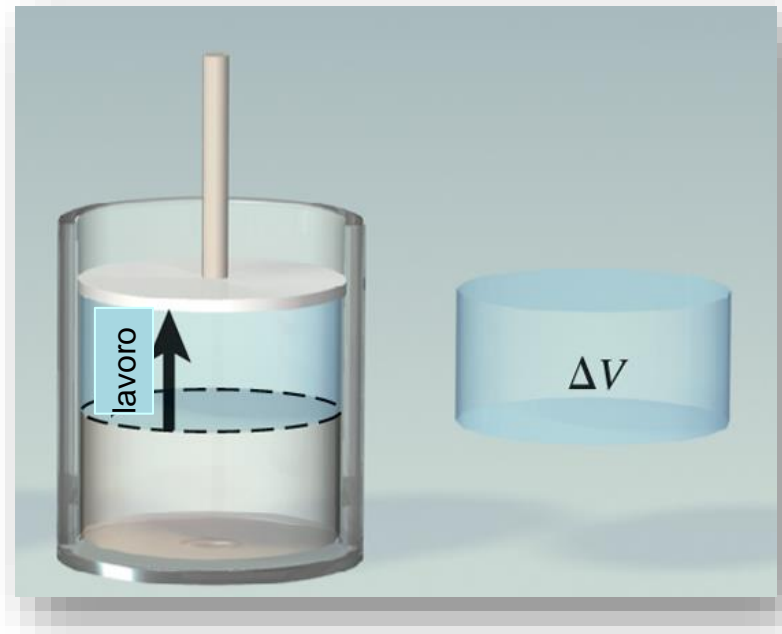
$$\Delta U = q - P\Delta V$$

P è la pressione esterna

ΔV è la variazione di volume del contenitore

Quando si verifica una variazione a volume costante, $\Delta V = 0$ e non si compie lavoro:

$$q_v = \Delta U$$





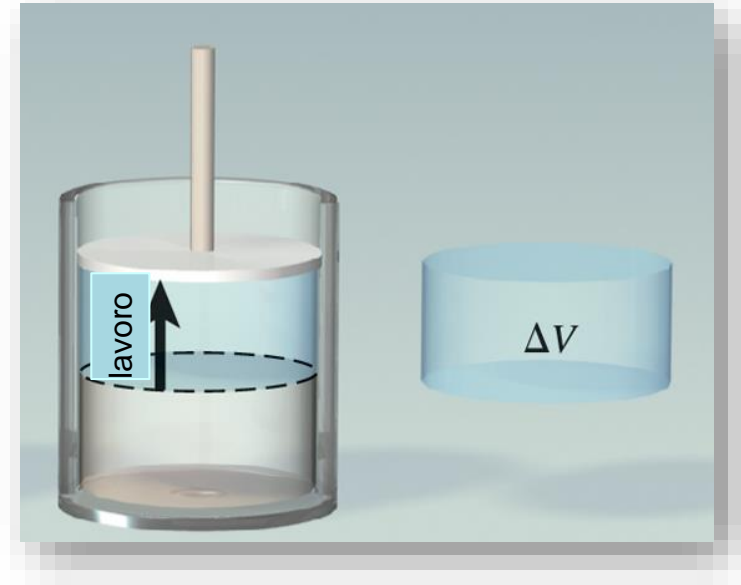
Entalpia e Variazione di Entalpia

In condizioni di pressione costante:

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

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



La funzione termodinamica di un sistema detta **entalpia** (H) è definita dall'equazione a fianco:

$$H = U + PV$$

Dove Pressione: pascal; $1\text{Pa} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$

Volume: m^3

PV : $1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} \times \text{m}^3 = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 1\text{ J}$

Entalpia: si misura in joule come ogni energia.

Variazione di Entalpia (ΔH)

L'**Entalpia** è definita come l'energia interna del sistema più il prodotto della pressione per il volume.

$$H = U + PV$$

L'Entalpia è utile per descrivere le **variazioni energetiche** nelle trasformazioni fisiche o chimiche **a pressione (atmosferica) costante**.

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

$$\begin{aligned} \text{Usando } \Delta U &= q + w \\ &= q - P\Delta V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= q - P\Delta V + P\Delta V \\ &= q_p \end{aligned}$$

La variazione di entalpia è uguale al calore perso o guadagnato da un sistema a pressione costante.

Conversioni tra ΔU e ΔH per Reazioni Chimiche

➤ $\Delta H \neq \Delta U$

- Differiscono per $\Delta H - \Delta U = P\Delta V$
- Si differenziano significativamente solo quando si formano o si consumano dei gas
- Assumendo che i gas siano ideali

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \Delta V = \Delta \left(\frac{nRT}{P} \right)$$

- Poiché P e T sono costanti

$$\Delta V = \Delta n \left(\frac{RT}{P} \right)$$

Conversioni tra ΔU e ΔH per Reazioni Chimiche

- Quando avviene la reazione
 - ΔV è originato dal Δn del gas
- Non tutti i reagenti e prodotti sono gas
 - Per cui si ridefinisce come Δn_{gas}
- In cui $\Delta n_{gas} = (n_{gas})_{prodotti} - (n_{gas})_{reagenti}$
- Sostituendo in $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ fornisce

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta n_{gas} \left(\frac{RT}{P} \right)$$

o

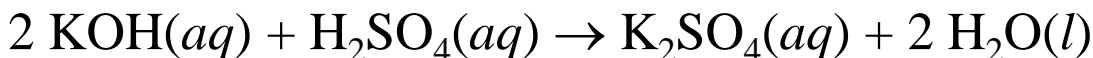
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$$

Confronto ΔH e ΔU

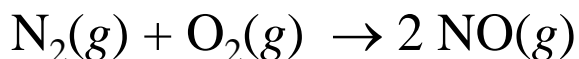
Se si può trascurare il lavoro PV , allora $\Delta H = \Delta U$.

Esempi:

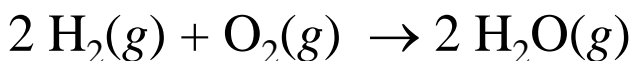
a) Reazioni che non implicano gas.



b) Reazioni che non presentano variazioni del numero di moli di gas.



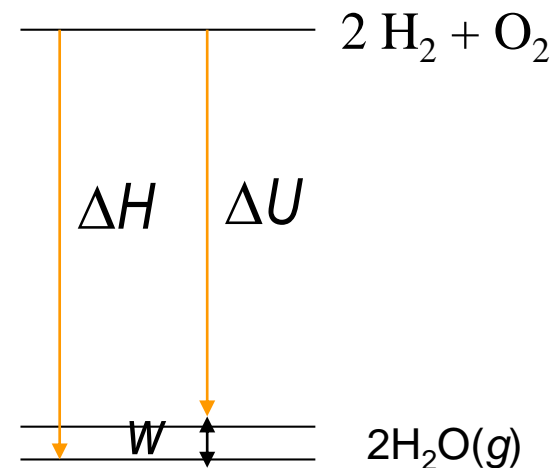
c) Reazioni con variazione di moli di gas, ma in cui il calore trasferito supera di molto il prodotto $P\Delta V$.



$$\Delta H = -483.6 \text{ kJ} \quad -P\Delta V = +2.5 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta U = \Delta H - P \Delta V &= -483.6 \text{ kJ} + (+2.5 \text{ kJ}) \\ &= -481.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

N.B. $\Delta n_{\text{gas}} = 1$





Contributi all'Energia Cinetica e Potenziale

1. *Contributi all'Energia Cinetica*

Movimento delle molecole nello spazio, E_{kt} (traslazionale)

Rotazione delle molecole, E_{kr} (rotazionale)

Vibrazioni di atomi legati, E_{kv} (vibrazionale)

Movimento degli elettroni in ciascun atomo, E_{ke} (elettronica)

2. *Contributi all'Energia Potenziale*

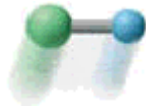
Forze tra gli atomi legati che vibrano, E_{pv} (vibrazionale)

Forze tra nuclei ed elettroni e tra gli elettroni in ogni atomo, E_{pa} (atomica)

Forze tra i nuclei e le coppie elettroniche condivise in ogni legame, E_{pl} (di legame)

Componenti dell'Energia Interna

E_{kt} (traslazionale)



E_{kr} (rotazionale)



E_{kv} (vibrazionale)



E_{ke} (elettronica)

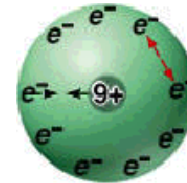


A - Contributi all'energia cinetica (E_K)

E_{Pv} (vibrazionale)



E_{Pa} (atomica)



E_{Pn} (nucleare)



E_{Pl} (di legame)



B - Contributi all'energia potenziale (E_P)

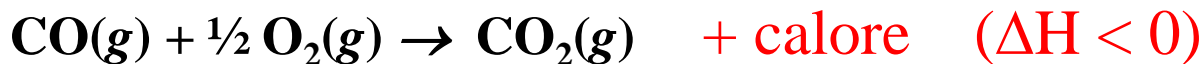


Processi Chimici Esotermici e Endotermici

L'entalpia di una reazione (o calore di reazione) è data dalla differenza tra le entalpie dei prodotti e le entalpie dei reagenti:

$$\Delta H_{rxn} = H_{finale} - H_{iniziale} = \sum H_{prodotti} - \sum H_{reagenti}$$

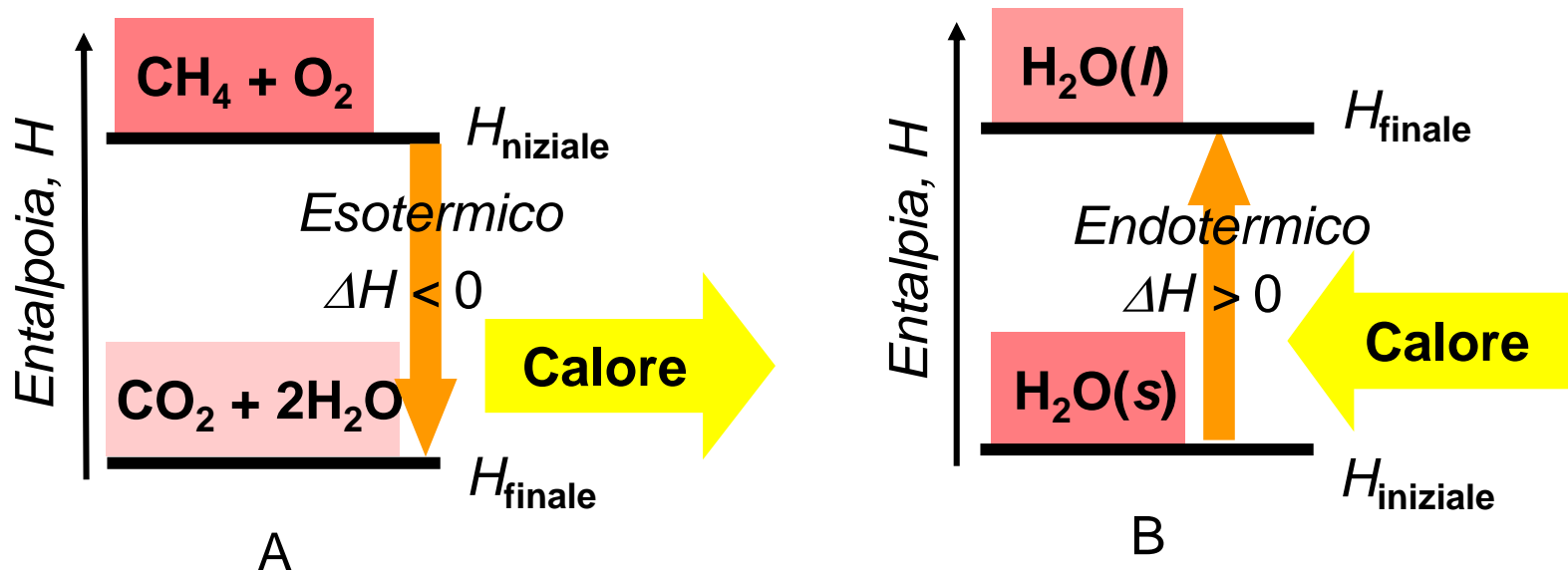
Il segno di ΔH indica se il calore è stato assorbito o ceduto dalla reazione.



Reazioni Esotermiche ed Endotermiche :

Esotermiche: $H_{finale} < H_{iniziale}$ ($\Delta H < 0$)

Endotermiche: $H_{finale} > H_{iniziale}$ ($\Delta H > 0$)

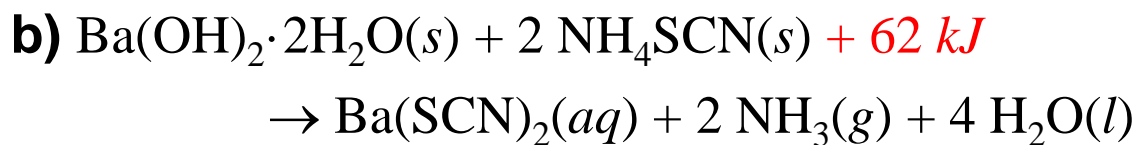


Vedremo più avanti che il bilancio entalpico in reazioni chimiche si può valutare, oltre che da misure dirette di scambio di calore, anche da dati entalpici rilevanti, l'entalpia standard di formazione:

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o (\text{prodotti}) - \sum n\Delta H_f^o (\text{reagenti})$$



Problema: Determinare il segno del ΔH e stabilire se le reazioni sotto indicate sono esotermiche o endotermiche. Tracciare il relativo diagramma entalpico.



J. Chem. Educ., 1969, 46 (1), p A55

Piano:

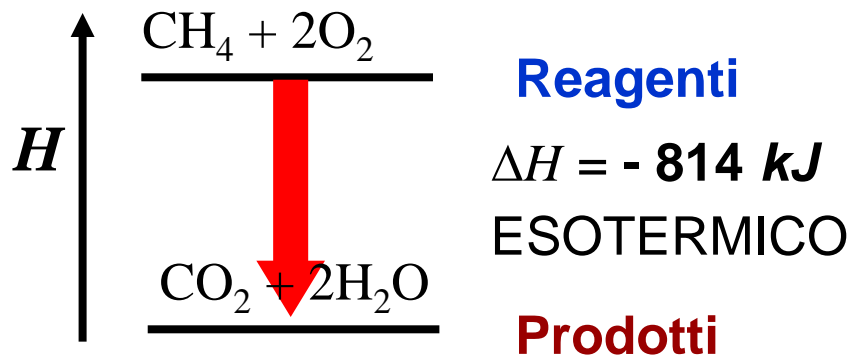
Si analizzano le due equazioni per vedere se nella reazione il calore è un prodotto (processo esotermico) o un reagente (endotermico).

Per reazioni esotermiche, sul diagramma energetico i reagenti stanno sopra i prodotti, mentre succede l'inverso per reazioni endotermiche.

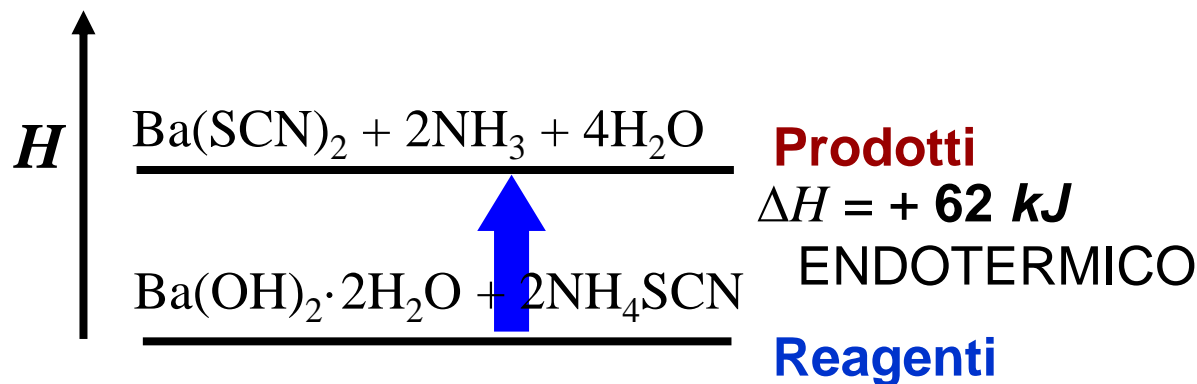


Soluzione:

a) Il calore è dalla parte dei prodotti per cui il processo è esotermico e il ΔH è negativo.



b) Il calore è dal lato dei reagenti, per cui la reazione è endotermica e il ΔH è positivo.

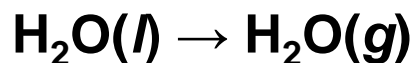


N.B. I diagrammi non sono sulla stessa scala energetica in quanto la prima variazione di energia è 13 volte superiore alla seconda!



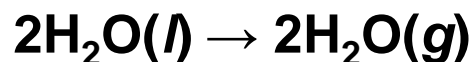
L'entalpia è una proprietà estensiva.

Le proprietà estensive sono dipendenti dalla quantità di materia implicata.



$$\Delta H = +44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Raddoppiando la quantità



Raddoppia l'entalpia



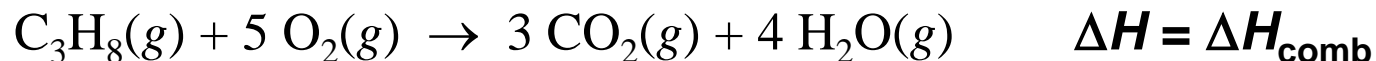
$$\Delta H = +88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Le unità si riferiscono a una mole di reazione come scritta, non di reagente o prodotto!



Particolari ΔH di Reazione

Quando una mole di una sostanza si combina con l'ossigeno bruciando, il calore di reazione è il **calore di combustione** (ΔH_{comb}):



Quando una mole di una sostanza si produce dai suoi elementi, il calore di reazione è detto **calore di formazione** (ΔH_f):



Quando una mole di una sostanza fonde, la variazione di entalpia è il **calore di fusione** (ΔH_{fus}):



Quando una mole di una sostanza vaporizza, la variazione di entalpia è il **calore di vaporizzazione** (ΔH_{vap}):





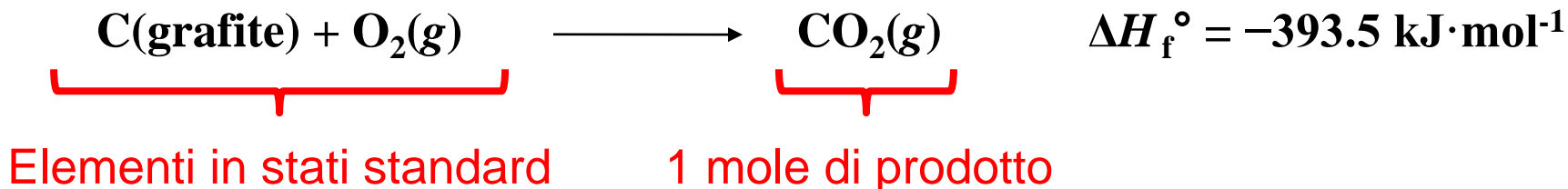
- Le reazioni di formazione dei composti a partire dagli elementi sono rilevanti per i bilanci energetici entalpici perché come **zero della scala energetica dei composti "chimici" si definisce il contenuto energetico dell'elemento nella sua forma stabile in condizioni standard.**

$$\Delta H_f^\circ \text{ per tutti gli elementi a c.s.} = 0$$

O_2 , He, S_8 , P_4 , Cu, Si, hanno tutti $\Delta H_f^\circ = 0$ per convenzione

- I **calori di formazione** (ΔH_f°) dei composti in condizioni standard si usano per recuperare i ΔH delle reazioni che li coinvolgono.

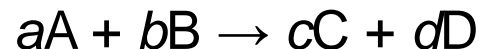
$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reagenti})$$





Entalpie Standard di Formazione

L'**entalpia standard di reazione** ($\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$) è definita come l'entalpia di una reazione condotta in condizioni standard.



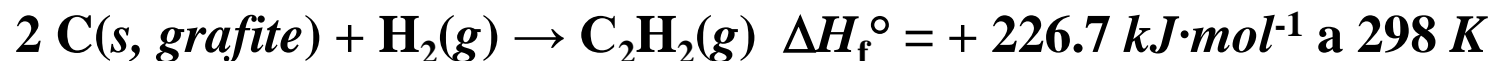
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [c\Delta H_f^{\circ}(\text{C}) + d\Delta H_f^{\circ}(\text{D})] - [a\Delta H_f^{\circ}(\text{A}) + b\Delta H_f^{\circ}(\text{B})]$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum n\Delta H_f^{\circ}(\text{prodotti}) - \sum m\Delta H_f^{\circ}(\text{reagenti})$$

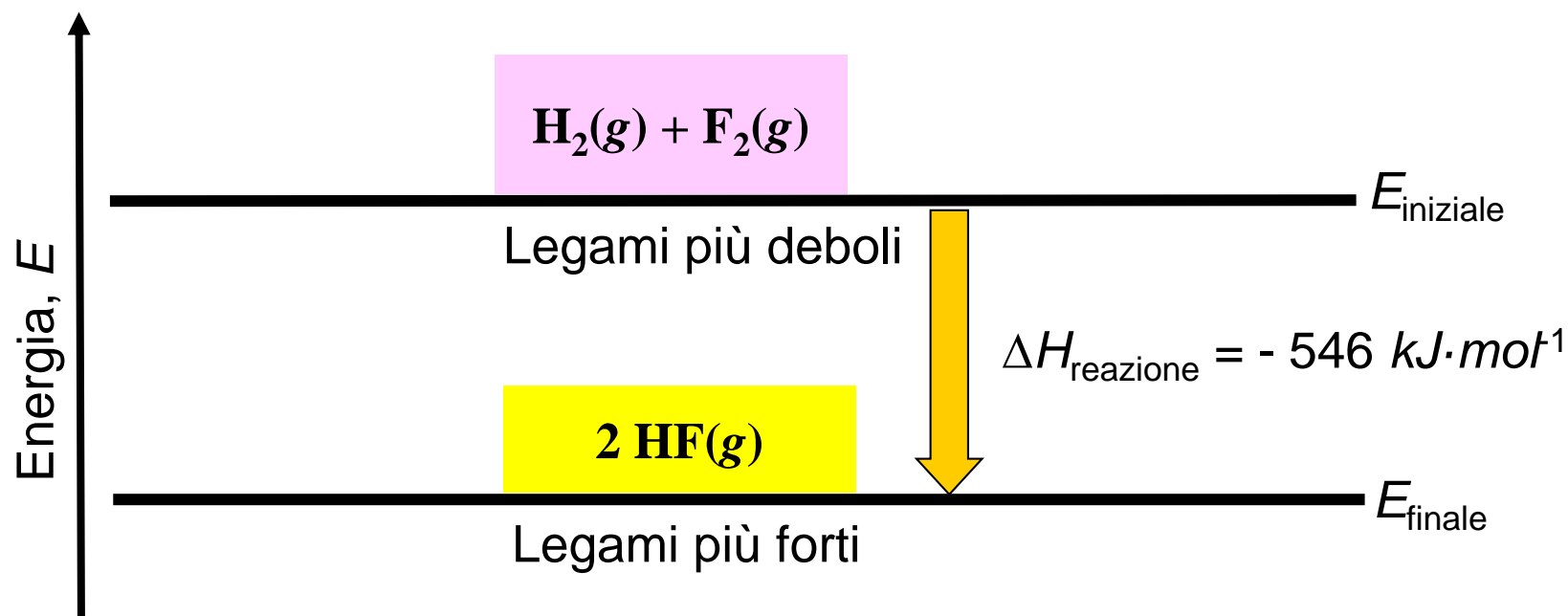
n e m sono i coefficienti stechiometrici per i prodotti e per i reagenti .

Entalpie Standard di Formazione, ΔH_f° a 298 K

Sostanza	Formula	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	Sostanza	Formula	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)
Acetilene	C ₂ H ₂ (g)	226.7	Acido cloridrico	HCl(g)	-92.30
Ammoniaca	NH ₃ (g)	-46.19	Acido fluoridrico	HF(g)	-268.6
Benzene	C ₆ H ₆ (l)	49	Acido. Iodidrico	HI(g)	25.9
Carbonato di calcio	CaCO ₃ (s)	-1207.1	Metano	CH ₄ (g)	-74.8
Ossido di calcio	CaO(s)	-635.5	Metanolo	CH ₃ OH(l)	-238.6
Biossido di carbonio	CO ₂ (g)	-393.5	Propano	C ₃ H ₈ (g)	-103.85
Monossido di carbonio	CO(g)	-110.5	Cloruro di argento	AgCl(s)	-127.0
Diamante	C(s)	1.88	Bicarbonato di sodio	NaHCO ₃ (s)	-947.7
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-84.68	Carbonato di sodio	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9
Etanolo	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	Cloruro di sodio	NaCl(s)	-410.9
Etilene	C ₂ H ₄ (g)	52.30	Saccarosio	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2221
Glucosio	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273	Acqua	H ₂ O(l)	-285.8
Acido bromidrico	HBr(g)	-36.23	Vapor d'acqua	H ₂ O(g)	-241.8



ΔH e Energia di Legame



Energia del legame H-F = $-546/2 = - 273 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ di HF



Calore di Combustione (ΔH_{comb}) di Alcuni Composti Organici

49

Nome Formula	Formula di struttura	Somma legami C-C e C-H	Somma legami C-O e O-H	ΔH_{comb} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH_{comb} ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)
Composti a due atomi di carbonio					
Etano (C_2H_6)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7	0	- 1560	- 51.88
Etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	6	2	- 1367	- 29.67
Composti ad un atomo di carbonio					
Metano (CH_4)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4	0	- 890	- 55.5
Metanolo (CH_3OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	3	2	- 727	-22.7

N.B. I composti organici ossigenati hanno sempre calori di combustione inferiori a quelli dei corrispondenti idrocarburi.



Sostanza

ΔH_{comb} ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)

Carboidrati

Saccarosio

- 16.2 ($\times 1/4.18$) = - 3.88 kcal·g⁻¹

Riso

- 14.9

Legno

- 21.7

Grassi

Olio Vegetale

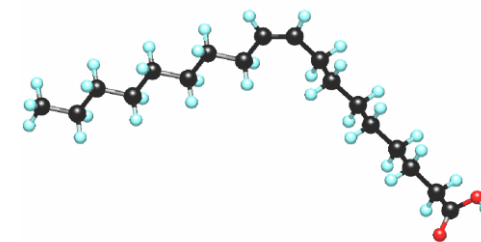
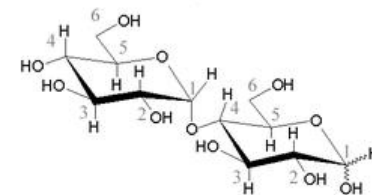
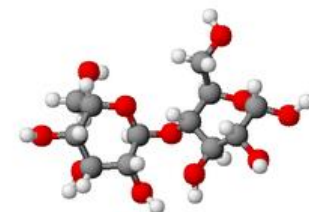
- 37.0 ($\times 1/4.18$) = - 8.85 kcal·g⁻¹

Margarina

- 30.1

Burro

- 30.0



Diagrammi Entalpici per Variazioni di Stato

Variazione di stato per l'acqua :



Quanta energia è richiesta per convertire 72 kg di ghiaccio a 273 K a vapore a 298 K?

Soluzione:

$$7.2 \cdot 10^4 \text{ g ghiaccio} \times \frac{6.01 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = _x_ ?$$

$$7.2 \cdot 10^4 \text{ g H}_2\text{O} \times 4.18 \text{ J (298 - 273) K} = _y_ ?$$

$$4 \cdot 10^3 \text{ mol} \times 44.0 \cdot 10^3 \text{ J / mol} = _z_ ?$$

$$\text{Totale} = _x_ + _y_ + _z_ = \underline{\hspace{10em}}$$

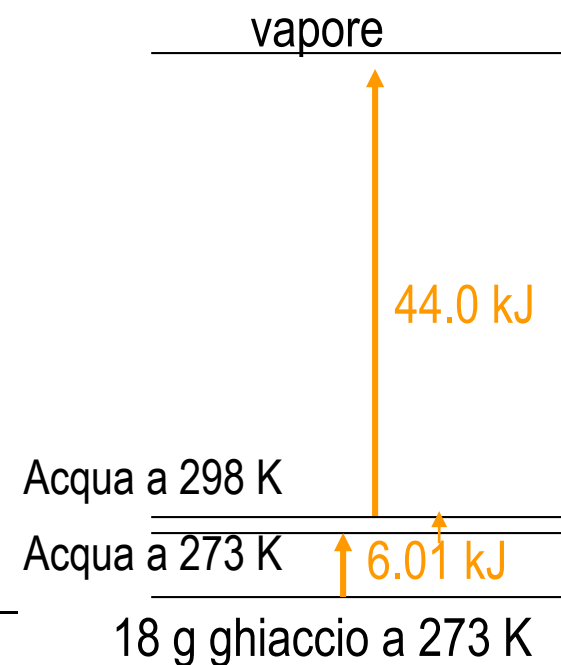




Tabelle di Dati Termodinamici

- **U, H, S, V, ... → Funzioni Termodinamiche**
- **Tabelle di Dati Termodinamici**
 - **Tabulazione di valori di funzioni termodinamiche (U, H, V, ...) a varie condizioni (T e P)**
 - **E' impossibile conoscere i valori assoluti di U, H, ecc. per i materiali coinvolti in un processo → Sono importanti solo le variazioni (ΔU , ΔH , ...)**
 - **Stati di Riferimento**
 - **Si sceglie una T e una P come stato di riferimento e si misura la variazione di U e H da questo stato di riferimento → I valori sono disponibili in tabelle**

Tabelle del Vapore Acqueo

- Compilazione delle proprietà del vapore surriscaldato

$P(\text{bar})$ ($T_{\text{sat}}, ^\circ\text{C}$)	Sat'd Water	Sat'd Steam	Temperature ($^\circ\text{C}$) →							
			50	75	100	150	200	250	300	350
0.0 (—)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	— — —	2595 2446 —	2642 2481 —	2689 2517 —	2784 2589 —	2880 2662 —	2978 2736 —	3077 2812 —	3177 2890 —
0.1 (45.8)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	191.8 191.8 0.00101	2593 2444 14.8	2640 2480 16.0	2688 2516 17.2	2783 2588 19.5	2880 2661 21.8	2977 2736 24.2	3077 2812 26.5	3177 2890 28.7
0.5 (81.3)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	340.6 340.6 0.00103	209.3 209.2 0.00101	313.9 313.9 0.00103	2683 2512 3.41	2780 2586 3.89	2878 2660 4.35	2976 2735 4.83	3076 2811 5.29	3177 2889 5.75
1.0 (99.6)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	417.5 417.5 0.00104	209.3 209.2 0.00101	314.0 313.9 0.00103	2676 2507 1.69	2776 2583 1.94	2875 2658 2.17	2975 2734 2.40	3074 2811 2.64	3176 2889 2.87
5.0 (151.8)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	640.1 639.6 0.00109	209.7 209.2 0.00101	314.3 313.8 0.00103	419.4 418.8 0.00104	632.2 631.6 0.00109	2855 2643 0.425	2961 2724 0.474	3065 2803 0.522	3168 2883 0.571
10 (179.9)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	762.6 761.5 0.00113	210.1 209.1 0.00101	314.7 313.7 0.00103	419.7 418.7 0.00104	632.5 631.4 0.00109	2827 2621 0.206	2943 2710 0.233	3052 2794 0.258	3159 2876 0.282
20 (212.4)	\hat{H} \hat{U} \hat{V}	908.6 906.2 0.00118	211.0 209.0 0.00101	315.5 313.5 0.00102	420.5 418.4 0.00104	633.1 630.9 0.00109	852.6 850.2 0.00116	2902 2679 0.111	3025 2774 0.125	3139 2862 0.139

Procedure di Bilancio Energetico

- Risolvere il bilancio materiale → Stabilire tutte le velocità di flusso delle correnti d'acqua
- Determinare le entalpie specifiche di ogni componente della corrente d'acqua
 - Usare i dati tabulati ed eseguire i calcoli
- Stabilire l'equazione del bilancio energetico e risolverla. $W = W_s + W_f$

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q + W_s$$

$$W_f = m_{in} P_{in} \hat{V}_{in} - m_{out} P_{out} \hat{V}_{out}$$

$$\Delta E_K = \Delta \frac{mv^2}{2g_c}$$

$$\Delta E_K = \Delta m \frac{g}{g_c} h$$

$$\Delta U = \Delta m \hat{U}$$



$$\Delta H + \Delta E_p + \Delta E_k = Q + W_s$$

- **Nelle apparecchiature chimiche (Reattori, Colonne di distillazione, Evaporatori, Scambiatori,...)**
 - Il flusso termico e le variazioni di energia interna (variazione di entalpia) sono più importanti
 - Il lavoro d'albero, l'energia cinetica, le variazioni di energia potenziale sono trascurabili.

- **Apparecchiature meccaniche (Pompe, Bacini, Tubature, Pozzi, Serbatoi, Discariche, ...)**
 - Il flusso termico e le variazioni di energia interna sono trascurabili
 - Il lavoro d'albero, l'energia cinetica, le variazioni di energia potenziale sono più importanti.

$$\Delta E_p + \Delta E_k = W$$



Bilanci di Energia Meccanica

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q + W$$



$$\hat{V}_{in} = \hat{V}_{out} = 1/\rho$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z + (\Delta \hat{U} - Q/m) = W_s / m$$



$$F = \Delta \hat{U} - Q/m \quad (\text{perdita d'attrito})$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z + F = W_s / m$$



$$F = 0, W_s = 0$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = 0$$

Equazione di Bernoulli
Equazione importante per i calcoli di apparecchiature
costituite da tubature, serbatoi e pompe