



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

 POLITECNICO DI MILANO



# Termochimica - L'Aspetto Energetico della Chimica (cap. 5)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

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



- **Calorimetria: Misura dei Calori di Reazione**
- **Stechiometria delle Equazioni Termochimiche**
- **Bilanci Energetici**
- **Cicli Termodinamici**
- **Legge di Hess sulla Somma dei Calori**



## Capacità Termica (Calore)

$q$  = quantità di calore

$$q \propto \Delta T$$

$q$  trasferito è proporzionale alla variazione di temperatura  $\Delta T = (T_f - T_i)$ , la differenza tra la temperatura finale e quella iniziale.

$$q = c' \cdot \Delta T$$

calore guadagnato



differenza di Temperatura

*capacità termica (heat capacity)*  
(unità in  $J \cdot K^{-1}$ )

Capacità termica dell' $H_2O = 1 \text{ cal} \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$  (a  $25^\circ C$ )

Capacità termica molare  $H_2O = (18 \times 4.184) \text{ cal} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 75.3 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

**Calore specifico:** capacità termica (no unità) rispetto a quella dell'acqua .



- La capacità termica specifica (o calore specifico) di una sostanza è definita come il calore sulla variazione di temperatura per un grammo massa di una sostanza.

$$c = \frac{q}{\text{massa} \cdot \Delta T} \quad \text{dove } c \text{ ha le unità di } \frac{J}{\text{kg} \cdot K} \quad (J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot K^{-1})$$

= *capacità termica specifica (calore specifico)*

La capacità termica molare è la capacità termica per mole di sostanza.

$$c = \frac{q}{\text{mol} \cdot \Delta T} \quad \text{dove } c \text{ ha le unità di } \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \quad (J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1})$$

= *capacità termica molare (calore specifico molare)*



<b>Sostanza</b>	<b>Calore Specifico (<math>J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}</math>)*</b>	<b>Sostanza</b>	<b>Calore Specifico (<math>J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}</math>)*</b>
<b>Elementi</b>		<b>Composti (cont.)</b>	
Alluminio, Al	0.900	Glicol Etilenico, ( $CH_2OH$ ) <sub>2</sub> ( <i>l</i> )	2.42
Grafite, C	0.711	Tetracloruro di Carbonio $CCl_4$ ( <i>l</i> )	0.862
Ferro, Fe	0.450		
Rame, Cu	0.387		
Oro, Au	0.129		
<b>Composti</b>		<b>Materiali Solidi</b>	
Ammoniaca, $NH_3$ ( <i>l</i> )	4.70	Lana	1.76
Acqua, $H_2O$ ( <i>l</i> )	4.184	Cemento	0.88
Alcool Etilico, $C_2H_5OH$ ( <i>l</i> )	2.46	Vetro	0.84
		Granito	0.79
		Acciaio	0.45

\* A 298 K (25 °C)



**Problema:** Calcolare la quantità di calore richiesta per riscaldare un anello d'oro di massa 21.63 g da 22.68 °C a 255.05 °C

**Piano:** Moltiplicare la capacità termica (per grammo) per la variazione di temperatura e la massa dell'oro.

**Soluzione:** La capacità termica ( $c$ ) dell'oro è  $0.129 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

$$\begin{aligned}\Delta T &= T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}} = (255.05 - 22.68)^\circ\text{C} = 232.37^\circ\text{C} \\ &= (528.05 - 295.68) \text{ K} = 232.37 \text{ K}\end{aligned}$$

$$q = c \times \Delta T \times \text{massa}$$

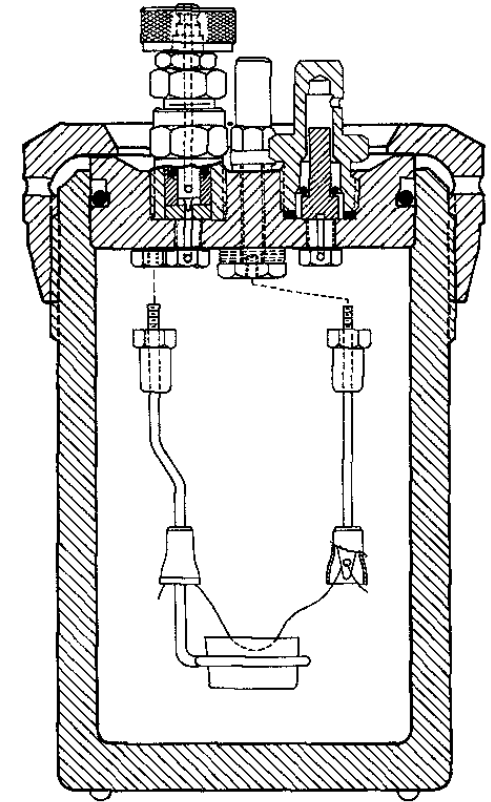
$$= 0.129 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times 232.37 \text{ K} \times 21.63 \text{ g} = 648 \text{ J}$$

$$= 0.648 \text{ kJ}$$

## Calorimetro e Bomba Calorimetrica

La capacità termica di un solido si può misurare scaldando una quantità in massa nota di una sostanza e inserendola in una massa nota di acqua in un recipiente isolato a pressione costante e ad una temperatura nota.

Il calore perso dal solido,  $q_p$ , è acquistato dall'acqua. Note la capacità termica e la variazione di temperatura dell'acqua, è possibile calcolare il calore acquistato dall'acqua, e, perciò, si può valutare la capacità termica del solido.



$$-q_{\text{campione}} = q_{\text{calorimetro}}$$

$$-(\text{massa} \times \text{calore specifico} \times \Delta T)_{\text{camp.}} = (\text{massa} \times \text{calore specifico} \times \Delta T)_{\text{calor.}}$$

$$C_P = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_P \quad \Delta H = C_P \Delta T (= q_P)$$

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

$$\Delta H = q_P$$



## Direzione del Trasferimento di Calore

**$T$  aumenta**

**$+\Delta T, +q$**  (calore entra)

**$T$  diminuisce**

**$-\Delta T, -q$**  (calore esce)

**Problema: Quanto calore (in  $J$ ) sono trasferiti da una tazza da tè di  $250\text{ ml}$  a  $60\text{ °C}$  al corpo umano a  $37\text{ °C}$ ? (No dispersione termica!)**

Risoluzione: Considerando una densità di  $1\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  per l'acqua:

$$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}} \quad d_{\text{acqua}} = 1.00\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

$$q = \left( 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right) \times (250\text{ g}) \times (310.0\text{ K} - 333.0\text{ K}) = -2.40 \times 10^3\text{ J}$$



## Esempio 2

Un campione di 25.64 g di un solido viene scaldato in un recipiente a 100.00°C in acqua bollente e quindi inserito in un calorimetro a tazza contenente 50.00 g di acqua. La temperatura dell'acqua aumenta da 25.10°C a 28.49°C. Stabilire il calore specifico del solido assumendo che tutto il calore sia acquisito dall'acqua.

**PROCEDIMENTO:** Costruire una tabella riassuntiva dei dati disponibili. Quindi uguagliare il calore perso dal sistema con quello acquisito dall'ambiente acqua.

	Massa(g)	c(J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	T <sub>iniziale</sub> (°C)	T <sub>finale</sub> (°C)	ΔT (K)
solido	25.64	c	100.00	28.49	-71.51
H <sub>2</sub> O	50.00	4.184	25.10	28.49	3.39

**SOLUZIONE:**

$$25.64 \text{ g} \times c \times -71.51 \text{ K} = - \left[ 50.00 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1} \times 3.39 \text{ K} \right]$$

$$c_{\text{solido}} = \frac{- \left[ 50.00 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1} \times 3.39 \text{ K} \right]}{25.64 \text{ g} \times (-71.51 \text{ K})} = 0.387 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$$



## Determinazione del Calore di Reazione

Si dispone di due soluzioni di 100.0 mL di NaOH e HCl entrambe a concentrazione 1.00 mol·L<sup>-1</sup>. Quando si mescolano in un calorimetro, la temperatura sale da 20.00 a 26.92°C. Quant'è il calore rilasciato?

### Soluzione:

**Assunti:** non ci sono perdite di calore e si considerano, in prima istanza, le soluzioni come acqua pura:  $C = 200.0 \text{ g} \times 4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 836 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Calore di reazione** =  $836 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \times (26.92 - 20.00) \text{ K} = 5785 \text{ J} = 5.79 \text{ kJ}$ .

Moli di H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> reagite =  $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.1000 \text{ L} = 0.100 \text{ mol}$

Calore molare di reazione,  $\Delta H_{\text{reaz.}} = -5.79 \text{ kJ} / 0.100 \text{ mol} = -57.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Reazione:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$        $\Delta H_{\text{reazione}} = -57.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



## Potere Calorifico di un Combustibile

- Quantità di calore sviluppata dalla combustione completa dell'unità di massa (liquidi/solidi) o volume (gas) da un combustibile.
- **Unità di misura:**  $kcal \cdot kg^{-1}$  o  $kcal \cdot Nm^{-3}$  (quantità di gas che in condizioni normali (0 °C - 1 atm) occupa 1  $m^3$  di volume)
- **Combustione completa:**
  - tutto il C  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub>
  - tutto l'H  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O
  - tutto S  $\rightarrow$  SO<sub>2</sub>
  - tutto N  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>
- **CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (in che fase?)**
  - $Q_s = 9500 kcal \cdot Nm^{-3}$  (pari a 39710  $kJ \cdot Nm^{-3}$  o a  $\Delta H = 890 kJ \cdot mol^{-1}$ )



- **Potere calorifico inferiore (più utile)  $Q_i$  :**
  - $H_2O$  prodotta in fase gassosa
- **Potere calorifico superiore  $Q_s$  :**
  - $H_2O$  prodotta in fase liquida

$$Q_s = Q_i + n \cdot 600$$

$n$  = quantità ( $kg$ ) di acqua prodotta dalla combustione di una unità ( $m^3$  o  $kg$ ) di combustibile

[N.B. : 600  $kcal$  = calore di vaporizzazione di 1  $kg$  di acqua]

- *Se si usa l'unità  $J$  → calore di vaporiz. di 1  $kg$  di acqua = 2440  $kJ$*
- *Se il combustibile non è anidro → bisogna sottrarre al  $Q$  del combustibile anidro la percentuale relativa all'acqua presente.*

## Valori Tipici di $Q_s$ e $Q_i$

	$Q_s$ [ $kcal \cdot kg^{-1}$ ]	$Q_i$ [ $kcal \cdot kg^{-1}$ ]
legno	4200	2500-3000
torba		3500
lignite		4500-5000
litantrace	7800-9000	
benzina		10000-11000
gasolio		10200
gas di città	4000	
oli combustibili	10000	

In prima approssimazione  $Q$  può essere calcolato in base all'analisi elementare (percentuali di C, H, S ed eventualmente O ed N).

$$Q_s = 81 C + 342 (H - O/8) + 21.6 S \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$Q_i = 81 C + 288 (H - O/8) + 21.6 S - 6 U_m \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

dove: **C**, **H**, **O**, **S** sono le percentuali in peso dei relativi elementi ed **U<sub>m</sub>** è l'umidità del combustibile.



- **Combustibile: CH<sub>4</sub>** in *kcal·Nm<sup>-3</sup>*


- $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $Q_s = 9500 \text{ kcal}\cdot\text{Nm}^3$ )
- $Q_i$  ??? ;  $n = ???$

1 mole di metano  $\rightarrow$  2 moli di acqua (MW acqua = 18 u)

22.4 m<sup>3</sup> di CH<sub>4</sub>  $\rightarrow$  18  $\times$  2 = 36 kg di acqua

1 m<sup>3</sup> di CH<sub>4</sub>  $\rightarrow$  36/22.4 = 1.61 kg di H<sub>2</sub>O

$Q_i = 9500 - (1.61 \times 600) = 8354 \text{ kcal}\cdot\text{Nm}^3$

  $\times 1000$

- **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH commerciale (95% in peso C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5% H<sub>2</sub>O)** in *kJ·kg<sup>-1</sup>*

- ( $Q_s$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH anidro = 29800 *kJ·kg<sup>-1</sup>*; MW C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 46 u)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $Q_s$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH commerciale: ???;  $Q_i$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH commerciale: ???;

$Q_s = 29800 \cdot 0.95 = 28310 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 46 g comb.  $\rightarrow$  3  $\times$  18 g H<sub>2</sub>O

0.95 kg di combustibile  $\rightarrow$  1.11 kg acqua (acqua tot = 1.11 + 0.05 = 1.16 kg)

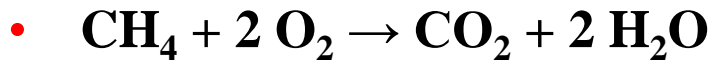
$Q_i = 28310 - (1.16 \times 2440) = 25480 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

## Definizione:

- quantità d'aria che è stechiometricamente necessaria per l'ossidazione totale di un combustibile.

L'aria è costituita da:

- circa 21 % in volume  $O_2$
  - circa 78 % in volume di  $N_2$
  - circa l'1 % di gas nobili,
  - per cui il rapporto altri gas/ $O_2$  è uguale a 3.8.
- 
- L'aria teorica di combustione viene calcolata sulla base delle reazioni di combustione e si esprime in  $Nm^3$  per  $kg$  di combustibile solido o liquido o per  $Nm^3$  di combustibile gassoso.
  - In pratica è necessario un eccesso di aria che non partecipa alla combustione, ma aumenta il volume dei fumi.



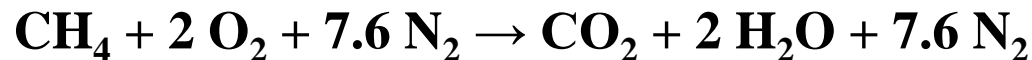
per bruciare 1  $m^3$  di  $\text{CH}_4 \rightarrow 2 m^3$  di  $\text{O}_2$

1 parte di  $\text{O}_2 \rightarrow 3.8$  parti di altri gas

2  $m^3 \text{O}_2 \rightarrow 9.6 m^3$  di aria (2 + 2×3.8)

- **Aria teorica di combustione:** 9.6  $m^3$

- **Composizione dei fumi:**



- 1  $m^3 \text{CO}_2$

- 2  $m^3 \text{H}_2\text{O}$

- 7.6  $m^3 \text{N}_2$

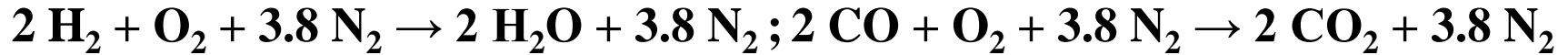
- **Volume totale fumi:** 10.6  $m^3$





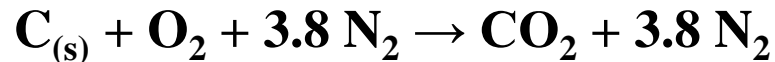
## Altri Esempi

Per l'idrogeno e l'ossido di carbonio:



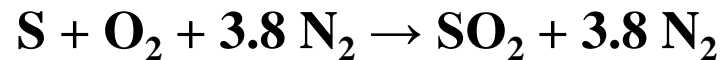
- quindi per bruciare 1  $\text{Nm}^3$  di idrogeno o CO occorrono 1.9  $\text{Nm}^3$  di aria;

Per il carbonio, allo stato solido:



- quindi per bruciare 1  $\text{kmol}$  di carbonio, ossia 12  $\text{kg}$ , occorrono 22.4  $\text{Nm}^3$  di ossigeno, ossia  $22.4 \times 4.8 = 107.5 \text{ Nm}^3$  di aria; perciò:
- per bruciare 1  $\text{Kg}$  di carbonio occorrono  $107.5/12 = 8.96 \text{ Nm}^3$  di aria.

Per lo zolfo:



- Quindi per bruciare 1  $\text{mol}$  di zolfo, ossia 32  $\text{g}$ , occorre 1  $\text{mol}$  di  $\text{O}_2$ , ossia 32  $\text{g}$  di  $\text{O}_2$  e 3.8  $\text{mol}$  di  $\text{N}_2$ , ossia  $3.8 \times 28 = 106.4 \text{ g}$  di  $\text{N}_2$ .
- Per bruciare 1  $\text{Kg}$  di zolfo occorrono perciò 4.325  $\text{Kg}$  di aria.

## Altri Esempi

- Per la combustione di 1  $Nm^3$  della miscela gassosa:

30%  $CH_4$ , 10%  $H_2$ , 30%  $CO$ , 20%  $CO_2$ , 10%  $N_2$

per il metano :  $0.3 \times 9.6 = 2.88$

per l'idrogeno :  $0.1 \times 2.4 = 0.24$

per l'ossido di carbonio:  $0.3 \times 2.4 = 0.72$

3.84  $Nm^3$  di aria.

- Nel caso di 1  $Kg$  di un carbone contenente:

75%  $C$ , 5%  $H_2$ , 8%  $S$ , 8%  $O_2$

1)  $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $12:22.4 = 0.75:x_1$   $x_1 = 1.4$

2)  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$   $4:22.4 = 0.05:x_2$   $x_2 = 0.28$

3)  $S + O_2 \rightarrow SO_2$   $32:22.4 = 0.08:x_3$   $x_3 = 0.056$

1.736  $Nm^3$  di  $O_2$

- tenendo conto dell' $O_2$  presente nel combustibile, che è 0.08  $Kg$ ; ( $Y = 0.056 Nm^3$  di  $O_2$ ); servono:  $1.736 - 0.056 = 1.68 Nm^3$  di  $O_2$  e 8.06  $Nm^3$  di aria.



## Calcoli Semplificati

- L'aria teorica ( $A_t$ ) può essere anche calcolata con la formula di carattere generale:

$$A_t = 0.089 C + 0.265 H + 0.0333 S - 0.0334 O$$

- dove:  $A_t$  = volume in  $Nm^3$  dell'aria teoricamente necessaria per la completa combustione di 1 *kg* di combustibile,
- **C, H, S, O** rappresentano i valori percentuali del carbonio, idrogeno, zolfo, ossigeno presenti nel combustibile in esame.
- Bruciando 1 *Kg* di carbone di composizione:

$$(75\% C, 5\% H_2, 8\% S, 8\% O_2, 4\% N_2)$$

risultano:

1.4  $Nm^3$  di  $CO_2$ ; 0.56  $Nm^3$  di  $H_2O$ ; 0.056  $Nm^3$  di  $SO_2$ ; 6.38  $Nm^3$   $N_2$ .

$N_2$  del combustibile: 28:22.4 = 0.04:Y (Y = 0.032) ; totale: 8.43  $Nm^3$

Dalla formula precedente:  $F_t = A_t + 0.0555 H + 0.007 O + 0.008 N$

$$F_t = 7.999 + 0.0555 \times 5 + 0.007 \times 8 + 0.008 \times 4 = 8.36 Nm^3$$

## Bomba Calorimetrica

Il calorimetro a “bomba” o a volume costante è impiegato per misurare il calore di combustione a volume costante bruciando una quantità definita di combustibile.

Conoscendo la capacità termica del calorimetro, si determina il calore molare di combustione.

$$Q_v = \frac{\Delta T \cdot (P + A) \cdot C_{v(H_2O)}}{p}$$

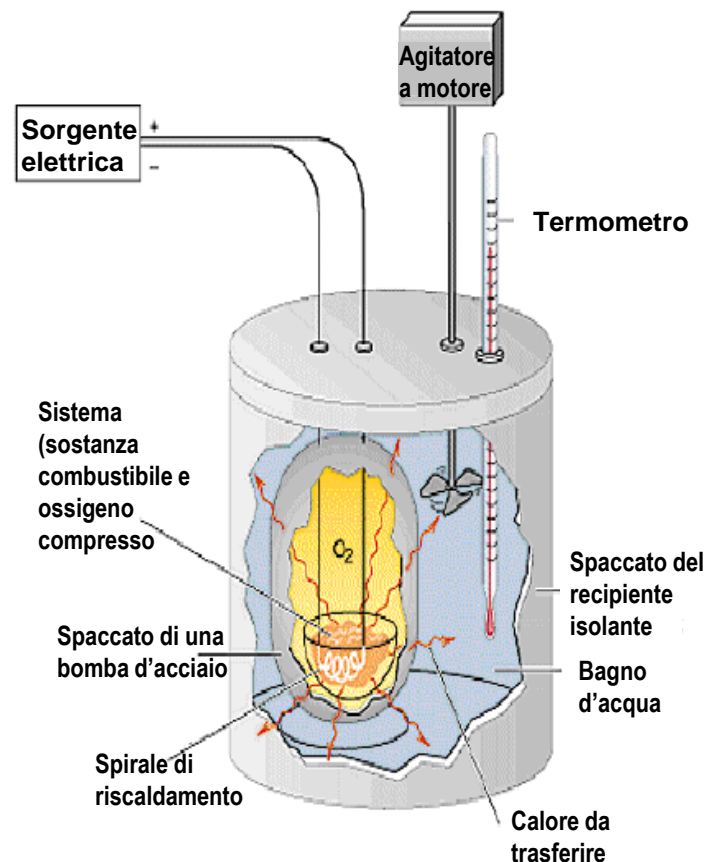
$\Delta T$  = aumento di  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$P$  = massa di acqua [kg]

$A$  = costante dello strumento

$C_v(H_2O)$  = calore specifico  $H_2O$  [ $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$p$  = massa di combustibile [kg]



$$C_v = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

$$\Delta U = C_v \Delta T (= q_v)$$



## Calcolo del Calore di Combustione

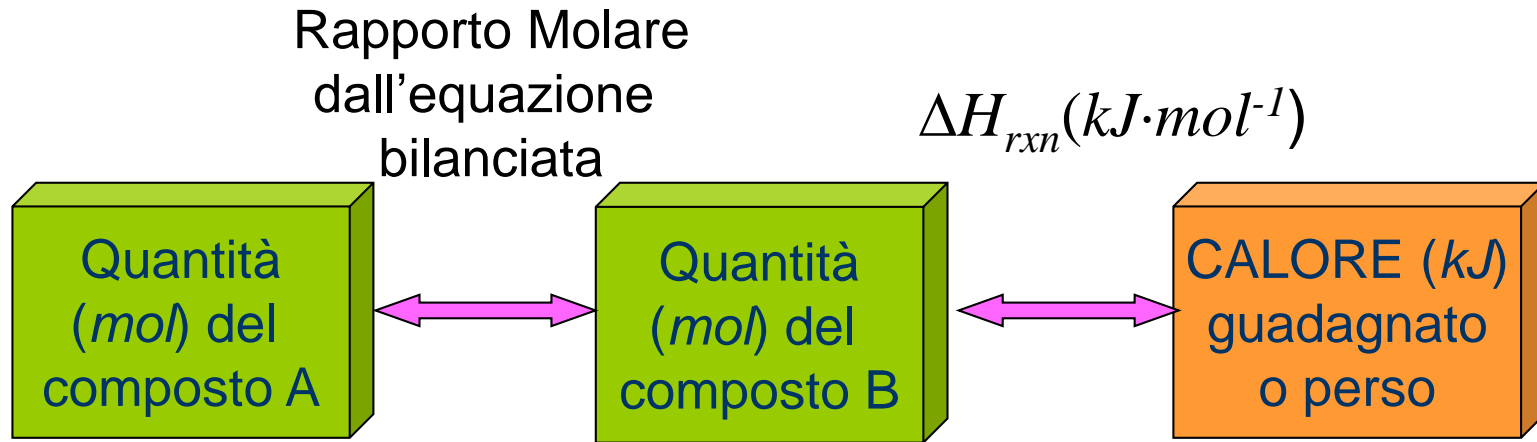
**PROBLEMA:** Un'azienda rivendica di aver preparato un nuovo dessert dietetico che ha “meno di 10 Calorie per porzione”. Per verificare l'affermazione si è posto una porzione di dessert in una bomba calorimetrica e lo si è bruciato in  $O_2$  (la cui costante calorimetrica era  $= 8.15 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ). La temperatura aumenta di  $4.937 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'affermazione dell'azienda è corretta?

**PIANO:**  $-q_{\text{campione}} = q_{\text{calorimetro}}$

**SOLUZIONE:**  $q_{\text{calorimetro}} = \text{Calore specifico}_{(\text{calor.})} \times \Delta T$   
 $= 8.151 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \times 4.937 \text{ K}$   
 $= 40.24 \text{ kJ}$

$$40.24 \text{ kJ} \times \frac{\text{kcal}}{4.18 \text{ kJ}} = 9.62 \text{ kcal o } \underline{\text{C}}\text{alorie}$$

L'azienda dice il vero.



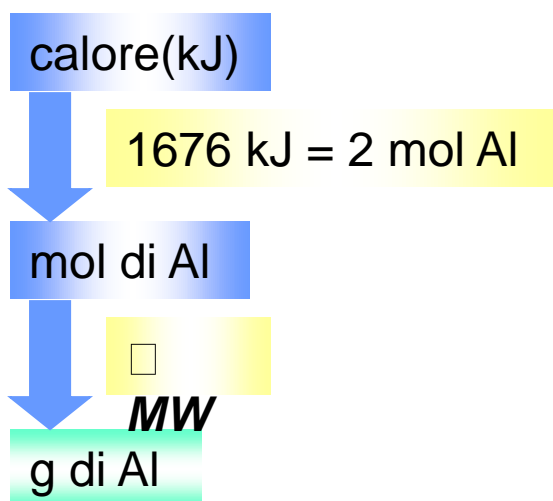
## Esempio

La maggiore fonte di alluminio nel mondo è la bauxite (principalmente ossido di alluminio). La sua decomposizione termica è data da:



Se l'alluminio è così prodotto, quanti grammi di alluminio si possono formare quando si trasferiscono  $1.000 \times 10^3$  kJ di calore?

**PIANO:**



**SOLUZIONE:**

$$1.000 \times 10^3 \text{ kJ} \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1676 \text{ kJ}} \times \frac{26.98 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}}$$

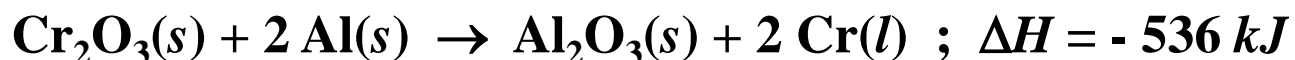
$$= 32.20 \text{ g di Al}$$



**Problema:** Il cromo elementare viene prodotto con la reazione di Goldschmidt tra l'alluminio elementare e un ossido metallico come quello di cromo. Quanto cromo metallico e quanto calore si producono per reazione tra 41.0 g di Al, e 255 g di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ?

**Piano:** Il problema implica un reagente limitante, prima trovare le moli di ciascun reagente, quindi trovare quello limitante. Finalmente calcolare i prodotti usando i reagenti limitante.

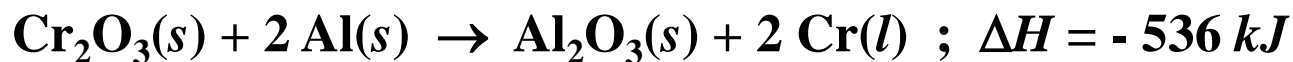
**Soluzione:**



$$\text{moli di } \text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{255 \text{ g } \text{Cr}_2\text{O}_3}{152 \text{ g } \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{mol } \text{Cr}_2\text{O}_3} = 1.678 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_3$$

$$\text{moli di Al} = \frac{41.0 \text{ g Al}}{26.98 \text{ g Al} / \text{mol Al}} = 1.519 \text{ mol Al} \leftarrow \text{Reagente Limitante}$$





**Moli di cromo prodotto:**

$$1.519 \text{ mol Al} \times \frac{2 \text{ mol Cr}}{2 \text{ mol Al}} = 1.519 \text{ mol Cr}$$

**Massa del cromo prodotto:**

$$1.519 \text{ mol Cr} \times \frac{52.00 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} = 78.98 \text{ g Cr}$$

**Energia prodotta:**

$$1.519 \text{ mol Al} \times \frac{-536 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} = -407 \text{ kJ}$$



# TERMODINAMICA

Si occupa di prevedere l'evoluzione (**spontaneità**) dei sistemi soggetti a **trasformazione** (chimica e fisica), stabilendo su basi quantitative **mediante scambi di calore e di lavoro** con opportune riserve il contenuto energetico di sistemi costituiti da un numero elevato di particelle.

Non viene in prima istanza data importanza al fattore tempo della trasformazione, e le previsioni fornite sono predittive a meno di tale grandezza.

