

ESERCIZI SULLE FUNZIONI TERMODINAMICHE

Prima di affrontare la soluzione di alcuni esercizi di termodinamica ricordiamo alcune relazioni fondamentali:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ \text{ prodotti} - \sum n \Delta G_f^\circ \text{ reagenti}$$

$$\Delta S^\circ = \sum n \Delta S^\circ \text{ prodotti} - \sum n \Delta S^\circ \text{ reagenti}$$

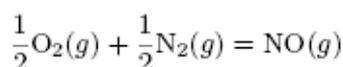
$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ \text{ prodotti} - \sum n \Delta H^\circ \text{ reagenti}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Esercizio 1.1

A 25 °C l'energia libera standard di formazione dell'ossido di azoto NO gassoso è di 86.55 kJ mol⁻¹, mentre le entropie standard di O₂(g), N₂(g), NO(g) sono rispettivamente 29.355, 20.125, 29.844 JK⁻¹mol⁻¹. Calcolare l'energia libera standard di formazione dell'ossido di azoto gassoso a 110 °C .

Consideriamo la reazione *di formazione* di una mole di ossido di azoto:



Il problema richiede di valutare $\Delta_r G^\ominus(T_1) \equiv \Delta G_f^\ominus(\text{NO}(g), T_1)$ a $T_1 = 383 \text{ K}$ (110 °C) per tale reazione. Partiamo dalla seguente equazione che definisce la variazione di $\Delta_r G^\ominus$ con la temperatura:

$$\frac{d \Delta_r G^\ominus(T)}{dT} = -\Delta_r S^\ominus(T) \quad (1)$$

In mancanza di informazioni specifiche assumiamo

$$\Delta_r S^\ominus(T) \simeq \Delta_r S^\ominus(T_0) \quad , \quad T_0 = 298 \text{ K} \quad (2)$$

nell'intervallo di temperature tra 25 °C e 110 °C . Ciò è equivalente ad assumere che, per qualche effetto di *compensazione* tra reagenti e prodotti, si abbia $\Delta_r c_p^\ominus(T) \simeq 0$ in tale intervallo. [• Data la reazione in esame, è ragionevole tale assunzione? In quali condizioni si può giustificare?] Integrando eq (1) rispetto alla temperatura facendo uso dell'approssimazione eq (2) otteniamo

$$\Delta G_f^\ominus(T_1) = \Delta G_f^\ominus(T_0) - \Delta S_f^\ominus(T_0)(T_1 - T_0) \quad (3)$$

Il $\Delta S_f^\ominus(T_0)$ è calcolabile dalle entropie standard fornite:

$$\begin{aligned} \Delta S_f^\ominus(T_0) &= S^\ominus(\text{NO}, g) - \frac{1}{2}S^\ominus(\text{O}_2, g) - \frac{1}{2}S^\ominus(\text{N}_2, g) \\ &= (29.844 - 29.355/2 - 20.125/2) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 5.104 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Sostituendo tale valore in eq (3) si ottiene

$$\Delta G_f^\ominus(T_1 = 383 \text{ K}) = (86.55 - 5.104 \times 10^{-3} \times 85) \text{ kJ mol}^{-1} = 86.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

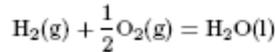
Esercizio 1.2

Dai seguenti dati termodinamici standard a 25 °C

	ΔH_f^\ominus kJ/mol	ΔG_f^\ominus kJ/mol	S^\ominus J/K mol
H ₂ (g)	0.0	0.0	130.684
O ₂ (g)	0.0	0.0	205.138
H ₂ O(l)	-285.83	-237.13	69.91

calcolare la variazione dell'energia libera di formazione (di Gibbs) di una mole di acqua quando viene riscaldata da 25 °C a 35 °C alla pressione standard.

La reazione di formazione di H₂O(l) è la seguente



I dati del problema consentono di valutare $\Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_0)$, per $T_0 = 298$ K (25 °C), ed è richiesto $\Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_1)$ a $T_1 = 308$ K. Dai dati forniti non è possibile dedurre come $\Delta_r c_p^\ominus$ varia con la temperatura, né è possibile valutarlo alla temperatura di riferimento T_0 . Per procedere adottiamo l'approssimazione più cruda, invocando effetti di compensazione tra i calori specifici di reagenti e prodotti e ponendo $\Delta_r c_p^\ominus \simeq 0$. Tale assunzione è *equivalente* (lo si dimostri) a porre $\Delta_r H^\ominus(T) \simeq \Delta_r H^\ominus(T_0)$ (costante) e $\Delta_r S^\ominus(T) \simeq \Delta_r S^\ominus(T_0)$ (costante) per temperature T comprese tra T_0 e T_1 . Su tali basi, il problema può essere risolto in molti modi tra loro equivalenti. Ad esempio, possiamo partire dalla seguente equazione che definisce la dipendenza di $\Delta_r G^\ominus$ dalla temperatura:

$$\frac{d\Delta_r G^\ominus(T)}{dT} = -\Delta_r S^\ominus(T) \simeq -\Delta_r S^\ominus(T_0)$$

Integrando tra la temperatura di riferimento T_0 (alla quale sono riferiti i dati tabulati) e la temperatura T_1 si ottiene

$$\Delta_r G^\ominus(T_1) \simeq \Delta_r G^\ominus(T_0) - \Delta_r S^\ominus(T_0)(T_1 - T_0) \quad (1)$$

Valutiamo ora $\Delta_r G^\ominus(T_0)$ e $\Delta_r S^\ominus(T_0)$ per la reazione di formazione di una mole di H₂O:

$$\Delta_r G^\ominus(T_0) \equiv \Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_0) = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e

$$\Delta_r S^\ominus(T_0) = S^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_0) - S^\ominus(\text{H}_2(\text{g}), T_0) - \frac{1}{2} S^\ominus(\text{O}_2(\text{g}), T_0) = -164.43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Sostituendo tali valori in eq (1) si ottiene $\Delta_r G^\ominus(T_1) \equiv \Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_1) = -235.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

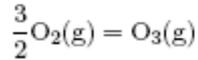
Esercizio 1.3

Dai seguenti dati termodinamici per l'ozono gassoso, $O_3(g)$, a $25^\circ C$:

ΔH_f^\ominus kJ/mol	ΔG_f^\ominus kJ/mol	S^\ominus J/K mol
142.7	163.2	238.93

si valuti l'entropia standard di $O_2(g)$ alla stessa temperatura.

Consideriamo la reazione di *formazione* di una mole di ozono gassoso:



Alla temperatura di riferimento $T_0 = 298$ K valutiamo $\Delta S_f^\ominus(O_3(g), T_0)$ come il $\Delta_r S^\ominus(T_0)$ per la reazione di formazione, cioè

$$\Delta S_f^\ominus(O_3(g), T_0) = S^\ominus(O_3(g), T_0) - \frac{3}{2}S^\ominus(O_2(g), T_0)$$

da cui si ricava

$$S^\ominus(O_2(g), T_0) = \frac{2}{3} \left[S^\ominus(O_3(g), T_0) - \Delta S_f^\ominus(O_3(g), T_0) \right] \quad (1)$$

Si ha poi che

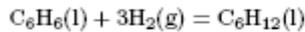
$$\Delta S_f^\ominus(O_3(g), T_0) = \frac{\Delta H_f^\ominus(O_3(g), T_0) - \Delta G_f^\ominus(O_3(g), T_0)}{T_0} = -68.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Sostituendo tale valore in eq (1), e usando il valore fornito per $S^\ominus(O_3(g), T_0)$, otteniamo $S^\ominus(O_2(g), T_0) = 205.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Esercizio 1.4

Si calcoli il calore di reazione del benzene a cicloesano dai seguenti valori per l'entalpia standard di formazione di benzene liquido ($\Delta H_f^\ominus = 49.0 \text{ kJ/mol}$) e di cicloesano liquido ($\Delta H_f^\ominus = -156.0 \text{ kJ/mol}$) a 25°C . Stimare la variazione di energia interna per la reazione.

La reazione in esame è la seguente:



Per valutare il calore di reazione, cioè il $\Delta_r H^\ominus$ della reazione, applichiamo la legge di Hess:

$$\Delta_r H^\ominus \stackrel{\text{Hess}}{=} \Delta H_f^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}), T_0) - \Delta H_f^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), T_0) = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$$

per $T_0 = 298 \text{ K}$. Consideriamo ora la variazione di energia interna nel processo di formazione di una mole di cicloesano a pressione costante (pari a p^\ominus) e a temperatura costante (T_0), cioè valutiamo $\Delta_r U^\ominus(T_0)$ per la reazione scritta. Dalla relazione generale $U = H - pV$, applicata al caso specifico, ricaviamo

$$\Delta_r U^\ominus(T_0) = \Delta_r H^\ominus(T_0) - p^\ominus \Delta_r V^\ominus(T_0) \quad (1)$$

dove $\Delta_r V^\ominus(T_0)$ è il volume standard di reazione:

$$\begin{aligned} \Delta_r V^\ominus(T_0) &= V^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}), T_0) - V^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), T_0) - 3V^\ominus(\text{H}_2(\text{g}), T_0) \\ &\stackrel{*}{\simeq} -3V^\ominus(\text{H}_2(\text{g}), T_0) \\ &\stackrel{**}{\simeq} -3\frac{RT_0}{p^\ominus} = -0.074 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

dove per il passaggio * si è assunto che i volumi di una mole di cicloesano e di benzene liquidi siano circa uguali e si elidano nella somma algebrica, o che comunque la loro differenza sia trascurabile rispetto al volume di tre moli di idrogeno gassoso; per il passaggio ** si è invece assunto che l'idrogeno gassoso abbia comportamento ideale, adottando l'equazione di stato dei gas perfetti. Sostituendo in eq (1) si ottiene

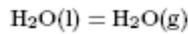
$$\Delta_r U^\ominus(T_0) \simeq \Delta_r H^\ominus(T_0) + 3RT_0 = -197.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esercizio 1.5

Dati i seguenti valori per le grandezze standard dell'acqua (liquida e vapore) a 25 °C , stimare la differenza del suo calore latente di evaporazione tra 0 °C e 100 °C

	ΔH_f^\ominus kJ/mol	ΔG_f^\ominus kJ/mol	S^\ominus J/K mol	c_p^\ominus J/K mol ⁻¹
H ₂ O(l)	-285.83	-237.13	69.91	75.29
H ₂ O(g)	-241.82	-228.57	188.83	33.58

I dati tabulati sono riferiti alla trasformazione seguente



alla pressione standard p^\ominus . La variazione di entalpia standard della "reazione" in esame è il $\Delta H_{ev}^\ominus(T)$ ad una generica temperatura T . I dati del problema ci consentono di calcolare $\Delta H_{ev}^\ominus(T_0)$ per $T_0 = 298$ K (25 °C), ed è richiesta la differenza $\Delta H_{ev}^\ominus(T_2) - \Delta H_{ev}^\ominus(T_1)$ con $T_2 = 373$ K (100 °C) e $T_1 = 273$ K (0 °C). Abbiamo quindi bisogno di una relazione che definisca come $\Delta H_{ev}^\ominus(T)$ dipende dalla temperatura. Utilizziamo la relazione

$$\frac{d\Delta H_{ev}^\ominus(T)}{dT} = \Delta_{ev}c_p^\ominus(T) \quad (1)$$

con

$$\Delta_{ev}c_p^\ominus(T) = c_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l), T) - c_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}(g), T)$$

Assumendo che i calori specifici standard dell'acqua liquida e vapore siano in prima approssimazione costanti nell'intervallo di temperatura tra 0 °C e 100 °C , allora possiamo porre $\Delta_{ev}c_p^\ominus(T) \simeq \text{cost.}$ e valutarlo alla temperatura T_0 compresa in tale campo. Integrando eq (1) tra le temperature T_1 e T_2 si ottiene quindi

$$\Delta H_{ev}^\ominus(T_2) \simeq \Delta H_{ev}^\ominus(T_1) + \Delta_{ev}c_p^\ominus(T_0)(T_2 - T_1)$$

e pertanto

$$\begin{aligned} \Delta H_{ev}^\ominus(T_2) - \Delta H_{ev}^\ominus(T_1) &\simeq \Delta_{ev}c_p^\ominus(T_0)(T_2 - T_1) \\ &= (33.58 - 75.29) \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 100 \text{ K} = -4.17 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Esercizio 1.6

Dimostrare la relazione

$$\frac{C_v k_T}{C_p} = 1/\beta_s$$

dove C_p e C_v sono le capacità termiche a pressione e volume costanti, k_T è il coefficiente di compressibilità isoterma e $\beta_s = -V(\partial p/\partial V)_S$ è il *modulo adiabatico di compressione*.

Riarrangiando l'espressione data, si tratta di dimostrare la seguente equivalenza:

$$\frac{C_p}{C_v} \stackrel{?}{=} k_T \beta_s \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

dove per l'uguaglianza finale sono state richiamate le definizioni di k_T e β_s . Adottando le seguenti espressioni per le capacità termiche a pressione e volume costanti (si vedano le relazioni 1 e 2 nell'esercizio 1 del capitolo),

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

segue che dobbiamo dimostrare se vale

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

cioè, riarrangiando, dobbiamo verificare la seguente uguaglianza

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \quad (1)$$

Concentriamoci sul termine $(\partial p/\partial V)_S$ al secondo membro, che scriviamo come prodotto di due fattori,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (2)$$

Il primo dei due fattori in eq (2) può essere ulteriormente esplicitato applicando la relazione ciclica come segue,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

Il secondo fattore in eq (2), analogamente, può essere esplicitato come segue:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v$$

Sostituendo tali espressioni per i due fattori in eq (2) otteniamo

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \quad (3)$$

Sostituendo infine eq (3) al secondo membro di eq (1) si ha

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v$$

e semplificando i fattori uguali m. a m. ci si riduce a dovere verificare la seguente identità:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \stackrel{?}{=} 1 \quad (4)$$

ma si nota subito, data la catena di derivate parziali tutte a temperatura fissata, che il primo membro coincide formalmente con $(\partial V/\partial V)_T \equiv 1$. Quindi l'identità eq (4) è verificata, e lo è pertanto anche la relazione di partenza dalla quale è essa stata dedotta per serie di equivalenze.

Esercizio 1.7

Dare una forma esplicita per la dipendenza dalla pressione (a temperatura costante) dell'entropia di un solido caratterizzato da coefficienti di compressibilità isoterma k_T e di espansione isobara α , assunti indipendenti dalla pressione.

Il contesto del problema ci induce a considerare l'entropia come funzione di temperatura e pressione, $S = S(T, p)$. A temperatura costante, il differenziale dS è dato da

$$T = \text{cost.} \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

Integrando rispetto alla pressione abbiamo

$$T = \text{cost.} : S(T, p) = S(T, p_0) + \int_{p_0}^p dp' \left(\frac{\partial S}{\partial p'} \right)_T \quad (1)$$

dove $S(T, p_0)$ è il valore dell'entropia ad una generica pressione di riferimento p_0 . Una delle relazioni di Maxwell è

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha \quad (2)$$

dove per l'ultima uguaglianza è stata richiamata la definizione del coefficiente di espansione isobara α . Sostituendo eq (2) in (1) otteniamo

$$S(T, p) = S(T, p_0) - \alpha \int_{p_0}^p dp' V(T, p') \quad (3)$$

dove α è stato portato fuori dall'integrale in quanto considerato indipendente dalla pressione (dato del problema). Dobbiamo ora esplicitare la dipendenza del volume dalla pressione a temperatura costante, $V(T, p')$. A tale scopo consideriamo il coefficiente di compressibilità isoterma k_T ,

$$k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T$$

Integrando m. a m. rispetto alla pressione, tra p_0 di riferimento e il valore p' , otteniamo

$$\ln V(T, p') = \ln V(T, p_0) - k_T (p' - p_0)$$

dove k_T è stato assunto indipendente dalla pressione (dato del problema). Passando agli esponenziali, dall'equazione scritta segue

$$V(T, p') = V(T, p_0) e^{-k_T(p' - p_0)} \quad (4)$$

Sostituendo eq (4) nell'integrale di eq (3) otteniamo

$$S(T, p) = S(T, p_0) - \alpha V(T, p_0) \int_{p_0}^p dp' e^{-k_T(p' - p_0)}$$

ed esplicitando l'integrale si arriva infine a

$$S(T, p) = S(T, p_0) - (\alpha/k_T) V(T, p_0) \left(1 - e^{-k_T(p - p_0)} \right) \quad (5)$$

che è la soluzione cercata. Tale espressione può essere semplificata sotto l'assunzione che il volume del solido sia debolmente dipendente dalla pressione, almeno per differenze di pressione $p - p_0$ non

eccessive. In questo caso, ripartendo da eq (3) ponendo $V(T, p') \simeq V(T, p_0)$, o in modo equivalente ponendo $1 - \exp\{-k_T(p - p_0)\} \simeq k_T(p - p_0)$ in eq (5), si deriva la seguente forma approssimata

$$V \simeq \text{indip. dalla pressione} \Rightarrow S(T, p) \simeq S(T, p_0) - \alpha V(T, p_0)(p - p_0)$$

Esercizio 1.8

L'energia interna U di una certa sostanza può essere espressa in funzione del volume V , dell'entropia S e del numero di moli n come

$$U = a n^{5/3} V^{-2/3} e^{2S/3nR}$$

dove a è una costante. Dimostrare che la sostanza è un gas ideale.

Il problema è certamente risolvibile in diversi modi, sfruttando le diverse definizioni (equivalenti) di gas ideale. Una possibilità è dimostrare che la forma data per l'energia interna è compatibile con l'equazione di stato $pV = nRT$. Occorre quindi ricavare, ad esempio, le espressioni di p e T , e vedere se

$$U \text{ fornita} \Rightarrow p, T \stackrel{?}{=} \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Il problema fornisce la funzione $U = U(S, V)$. Consideriamone il differenziale,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \equiv -p dV + T dS$$

da cui seguono le relazioni

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

che consentono di esplicitare p e T . Derivando la funzione U data dal problema otteniamo

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -\frac{2}{3V} U \Rightarrow p = \frac{2U}{3V} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \frac{2}{3nR} U \Rightarrow T = \frac{2U}{3nR} \end{aligned}$$

e osserviamo che il rapporto tra p e T è proprio quello del gas ideale.

Esercizio 1.9

Esplicitare la dipendenza dal volume molare v dell'energia libera di Helmholtz ($A = U - TS$) a temperatura costante per il gas di van der Waals,

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT$$

Partiamo dal differenziale di $A = A(T, V)$,

$$dA = -pdV - SdT$$

A temperatura costante si ha

$$T = \text{cost.} : dA = -pdV$$

dove $p = p(T, V)$ è esplicitabile dall'equazione di stato fornita. Integrando rispetto al volume otteniamo

$$A(T, V) = A(T, V_0) - \int_{V_0}^V dV' p(T, V') \stackrel{V' \rightarrow v' = V'/n}{=} A(T, V_0) - n \int_{v_0}^v dv' p(T, v')$$

dove (T, V_0) è uno stato di riferimento arbitrario. Dall'equazione di van der Waals ricaviamo

$$p(T, v') = \frac{RT}{v' - b} - \frac{a}{v'^2}$$

e sostituendo nell'integrale otteniamo

$$\begin{aligned} A(T, V) &= A(T, V_0) - nRT \int_{v_0}^v \frac{dv'}{v' - b} + na \int_{v_0}^v \frac{dv'}{v'^2} \\ &= A(T, V_0) - nRT \ln \left(\frac{v - b}{v_0 - b} \right) - na \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

Esercizio 1.10

Supponendo che l'ammoniaca per temperature nell'intorno di 750 K segua la legge di stato

$$v = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

dove $v = V/n$ è il volume molare del gas, e dati $a = 0.4052 \text{ m}^3 \text{ J mol}^{-1}$, $b = 3.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $c_p^\ominus = 48.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcolare

- la variazione di H e c_p molari per un aumento di pressione da 1 a 40 bar;
- il valore del coefficiente di Joule-Thomson, μ_{JT} , a 40 bar;
- la temperatura di inversione di NH_3 .

a) Per risolvere la prima parte del problema abbiamo bisogno di determinare come l'entalpia e il calore specifico dipendono dalla pressione a temperatura fissata.

Abbiamo già dimostrato (si veda la relazione no. 5 dell'esercizio 1 del capitolo) la seguente relazione:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Dividendo m. a m. per il numero di moli e passando quindi alle grandezze molari otteniamo

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (1)$$

Derivando l'equazione di stato fornita dal problema ricaviamo

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (2)$$

e sostituendo in eq (1) l'espressione (2) e la forma di v data dal problema otteniamo

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b - \frac{2a}{RT} \quad (3)$$

A questo punto possiamo integrare eq (3) tra la pressione di $p_i = 1$ bar e la pressione $p_f = 40$ bar, ottenendo la conseguente variazione di entalpia molare:

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= H_m(T, 40 \text{ bar}) - H_m(T, 1 \text{ bar}) = \int_{p_i}^{p_f} dp \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = \left(b - \frac{2a}{RT}\right)(p_f - p_i) \\ &= \left(3.6 \times 10^{-5} - \frac{2 \times 0.4052}{8.314 \times 750}\right) \times (40 - 1) \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -366 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

dove tutte le grandezze sono state inserite in unità S. I.

Per valutare la variazione di c_p sfruttiamo la seguente relazione già dimostrata (si veda la relazione no. 2 dell'esercizio 1 del capitolo):

$$c_p = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$$

dove c_p è la capacità termica molare (calore specifico) a pressione costante. Valutiamone la derivata rispetto alla pressione a temperatura fissata,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p \right]_T \stackrel{*}{=} T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T \right]_p \stackrel{**}{=} -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

dove per il passaggio * abbiamo scambiato l'ordine di derivazione rispetto alle variabili p e T (identità di Schwartz), mentre per il passaggio ** abbiamo fatto ricorso alla relazione di Maxwell $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ che, in termini di grandezze molari, diventa $(\partial S_m/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$. Si vede quindi che possiamo esplicitare la derivata parziale di c_p rispetto alla pressione a partire dall'equazione di stato fornita dal problema. Infatti,

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2a}{RT^3}$$

da cui segue

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{2a}{RT^2} \quad (4)$$

Integriamo ora eq (4) tra le pressioni p_i e p_f , ottenendo

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= c_p(T, 40 \text{ bar}) - c_p(T, 1 \text{ bar}) = \int_{p_i}^{p_f} dp \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{2a}{RT^2}(p_f - p_i) = \\ &= \frac{2 \times 0.4052}{8.314 \times 750^2} \times (40 - 1) \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) Partiamo dalla definizione del coefficiente di Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H_m} \quad (5)$$

che correla la variazione di temperatura alla variazione di pressione dovute a trasformazione (compressione/espansione) isoentalpica di un gas; l'ultima uguaglianza in eq (5) è una semplice identità, in quanto fissare H implica che anche $H_m = H/n$ sia fissata. Dobbiamo ora convertire la relazione differenziale eq (5) in termini di quantità calcolabili dall'equazione di stato fornita. A tale scopo applichiamo la *relazione ciclica* per "rimescolare" le grandezze T , p e H_m che entrano in eq (5):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H_m} \left(\frac{\partial p}{\partial H_m}\right)_T \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (6)$$

In eq (6) riconosciamo subito che $(\partial H_m/\partial T)_p = c_p$, e ricaviamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H_m} \equiv \mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T$$

Del resto, abbiamo già valutato la derivata $(\partial H_m/\partial p)_T$, che è fornita da eq (3). Sostituendo otteniamo quindi la seguente relazione,

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(b - \frac{2a}{RT}\right) \quad (7)$$

che ci consente di valutare μ_{JT} alla pressione di 40 bar:

$$\mu_{JT}(T, 40 \text{ bar}) = -\frac{b - 2a/RT}{c_p(T, 40 \text{ bar})} \quad (8)$$

dove

$$c_p(T, 40 \text{ bar}) = c_p(T, 1 \text{ bar}) + \Delta c_p(T, 1 \text{ bar} \rightarrow 40 \text{ bar})$$

Il valore di c_p alla pressione (standard) di 1 bar è il c_p^\ominus dato dal problema, e il Δc_p conseguente alla compressione è già stato calcolato. Si ottiene

$$c_p(T, 40 \text{ bar}) = (48.1 + 0.68) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 48.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e sostituendo i valori numerici in eq (8) si valuta $\mu_{JT}(T, 40 \text{ bar}) = 1.9 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1} = 0.19 \text{ K bar}^{-1}$. Si osservi che risulta $\mu_{JT}(T, 40 \text{ bar}) > 0$, cioè una espansione isoentropica raffredda il gas, e quindi l'ammoniaca (a tali pressioni) potrebbe essere utilizzata come refrigerante.

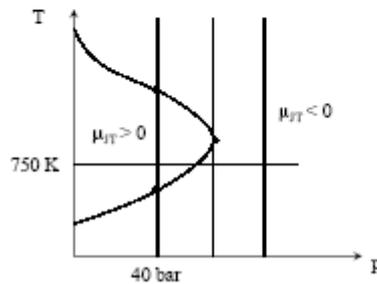
c) Il coefficiente μ_{JT} è funzione di temperatura e pressione. Fissata la pressione (ad esempio i 40 bar in questione) esso può in generale assumere valori positivi e negativi al variare della temperatura. Si definisce temperatura di inversione (alla pressione in esame), T_{inv} , la temperatura alla quale il coefficiente di Joule-Thomson si annulla:

$$T_{inv} \text{ tale che } \mu_{JT}(T_{inv}, p) = 0 \quad (9)$$

Vediamo se l'equazione (9) ammette una soluzione nel nostro caso specifico (ammoniaca a 40 bar). Infatti l'equazione (7) esplicita μ_{JT} in funzione della temperatura alla pressione in esame, e vediamo che μ_{JT} si annulla per

$$\mu_{JT} = 0 \Leftrightarrow b - \frac{2a}{RT_{inv}} = 0 \Rightarrow T_{inv} = \frac{2a}{Rb} = 2707 \text{ K} \quad \text{a } p = 40 \text{ bar}$$

• La temperatura di inversione è ovviamente funzione della pressione, e l'equazione (9) può ammettere nessuna o più soluzioni. In figura è schematizzata la tipica partizione sul piano (T, p) delle regioni con $\mu_{JT}(T, p) > 0$, $\mu_{JT}(T, p) < 0$ e la curva dei punti con $\mu_{JT}(T, p) = 0$.



Supponiamo che questo profilo tipico valga per l'ammoniaca. Si vede che, procedendo in verticale per una certa pressione fissata, l'equazione $\mu_{JT}(T, p) = 0$ ammette 2, 1 o nessuna soluzione. Avendo trovato che a 40 bar e 750 K il coefficiente di Joule-Thomson è > 0 , allora dovremmo attenderci due valori della temperatura di inversione a tale pressione (uno al di sopra e uno al di sotto dei 750 K), eppure dall'equazione di stato fornita ne abbiamo determinato solo uno. Come si può spiegare?