

# Applicazioni chimiche delle formule di quadratura

## 1 Variazione di entalpia con la temperatura

L'entalpia  $H$  è definita come:

$$H = U + pV \quad (1)$$

dove  $U$  è l'energia interna del sistema,  $p$  la sua pressione e  $V$  il suo volume. Poichè  $U$ ,  $p$  e  $V$  sono funzioni di stato, anche l'entalpia lo è; perciò una qualunque variazione di  $H$  dipende unicamente dagli stati iniziale e finale.

L'entalpia di una sostanza cresce all'aumentare della temperatura e queste due grandezze in condizioni di pressione costante sono correlate dalla **capacità termica a pressione costante**,  $C_p$ :

$$C_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad (2)$$

che è una proprietà estensiva. Al contrario, la capacità termica a pressione costante per mole di materiale,  $C_{p,m}$ , è una proprietà intensiva.

$C_p$  è utilizzata per mettere in relazione una variazione di entalpia con una variazione di temperatura; per una variazione infinitesimale si ha:

$$\delta H = C_p \delta T \quad (3)$$

Se la capacità termica è costante per il range di temperatura considerato, la seguente relazione è valida:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (4)$$

In generale,  $C_p$  varia al variare di  $T$ , ma tale variazione può essere trascurata se l'intervallo di temperatura è sufficientemente piccolo. Nel caso in cui questa approssimazione non possa essere ritenuta valida, si ricorre alla seguente espressione empirica:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (5)$$

dove  $a$ ,  $b$ , e  $c$  sono parametri empirici indipendenti dalla temperatura. In questo caso, una variazione di entalpia non può essere calcolata con l'equazione 4; per ottenere l'equazione corretta è necessario sostituire l'espressione 5 nella 3; il risultato è:

$$\Delta H = \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} \delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left( a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT \quad (6)$$

Risolvendo l'integrale nella 6 si ottiene:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

Con MATLAB è possibile calcolare la variazione di entalpia di una sostanza che subisce una variazione di temperatura a pressione costante, noti i valori dei parametri empirici, in due modi diversi. Si può utilizzare una formula di quadratura per calcolare l'integrale nell'equazione 6 oppure si può valutare  $\Delta H$  in modo esatto tramite la 7.

### Esempio

Si calcoli la variazione di entalpia molare di  $\text{CO}_2$  quando la sua temperatura viene portata da  $25^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ . In tabella 2 sono riportati i valori dei parametri empirici.

	a	b / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	c / $10^5 \text{ K}^2$
$\text{CO}_2$	44.22	8.79	-8.62

Table 1: Parametri empirici relativi a  $\text{CO}_2$ .

```

1 %Calcolo della variazione di entalpia
2 clear all
3 close all
4 %parametri empirici della capacit termica
5 a=44.22;
6 b=8.79;
7 c=-8.62;
8 %temperature
9 T1=298;
10 T2=373;
11 %calcolo del delta H
12 f=inline('a+b*T+c./T.^2','T','a','b','c');
13 %valore approssimato
14 deltaH_app=quad(f,T1,T2,[],[],a,b,c);
15 %valore esatto
16 deltaH_exact = a*(T2-T1)+0.5*b*(T2^2-T1^2)-c*(1/T2-1/T1);
17 %calcolo dell'errore
18 err=abs(deltaH_app-deltaH_exact)*100/deltaH_exact

```

## 2 Lavoro associato a trasformazione isoterma

Il lavoro  $w$  è dato dall'integrale della forza per lo spostamento; perciò, nel caso di un'espansione reversibile di un gas, si ha:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (8)$$

dove  $p$  è la pressione e  $dV$  la variazione di volume.

Considerando un gas **perfetto**, l'equazione di stato è la seguente:

$$pV = nRT \quad (9)$$

dove  $n$  è il numero di moli,  $R=8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  è la costante generale dei gas e  $T$  è la temperatura. È dunque possibile utilizzare la 9 per esprimere la pressione e sostituirla nell'espressione nell'equazione 8, ottenendo:

$$w = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (10)$$

in quanto  $n$ ,  $R$  e  $T$  sono in questo caso costanti e possono quindi essere portati fuori dall'integrale. Risolvendo quest'ultimo si ha:

$$w = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad (11)$$

Con MATLAB si può calcolare il lavoro associato all'espansione isoterma sia utilizzando la funzione di quadratura degli integrali ed applicandola all'espressione 10, sia usando la 11 ed ottenendo il valore esatto di  $w$ .

Quando però si ha a che fare con un gas **reale**, l'equazione di stato 9 non è più valida. In genere, si ricorre all'equazione di van der Waals:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (12)$$

in cui si tiene conto sia delle interazioni tra le molecole che del loro volume; entrambe queste grandezze sono invece considerate nulle o trascurabili nel caso di un gas ideale. I parametri  $a$  e  $b$  sono specifici per ogni gas ed indipendenti dalla temperatura.

In questo caso, quindi, per trovare il lavoro associato ad un'espansione isoterma, è necessario sostituire l'espressione della pressione 12 nella 8, ottenendo:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right) dV \quad (13)$$

Con MATLAB è quindi possibile calcolare anche il lavoro associato all'espansione isoterma nel caso di un gas reale e confrontarlo con quello del gas ideale.

### Esempio

Si calcoli il lavoro associato all'espansione di una mole di He, considerato come gas perfetto, che da un volume iniziale di 5 L passa ad uno finale di 6.2 L, ad una temperatura di 290 K.

Si consideri poi il gas come reale e si calcoli nuovamente il lavoro associato alla trasformazione isoterma. In tabella sono riportati i valori dei parametri di van der Waals  $a$  e  $b$  relativi ad He.

	a / atm L <sup>2</sup> mol <sup>2</sup>	b / 10 <sup>-2</sup> L mol <sup>-1</sup>
He	0.03457	2.370

Table 2: Parametri di van der Waals relativi a He.

```

1 %Calcolo del lavoro associato ad un'espansione isoterma
2 clear all
3 close all
4 %Parametri
5 v1=5;
6 v2=6.2;
7 R=8.314;
8 T=290;
9 %%GAS IDEALE
10 %equazione di stato e suo grafico
11 f=inline('R.*T./v','v','R','T');
12 v=linspace(v1,v2,100);
13 plot(v, f(v, R, T), 'r'); axis([4.9, 6.3, 300, 1000]);
14 xlabel('V / L'); ylabel('p / atm');
15 hold on;
16 %Plot estremi di integrazione
17 y=linspace(300, 1000, 1000);
18 x=v1.*ones(size(y));
19 plot(x, y, 'k')
20 x=v2.*ones(size(y));
21 plot(x, y, 'k')
22 %Calcolo del lavoro esatto
23 w_exact=R*T*log(v2/v1);
24 %calcolo del lavoro approssimato per gas perfetto
25 w_app-perf=quad(f, v1, v2, [], [], R, T);
26 %calcolo dell'errore dovuto all'approssimazione
27 errore=abs(w_app-perf-w_exact)*100/w_exact
28 %%GAS REALE
29 %coefficienti di van der Waals di He
30 a=0.03457;
31 b=2.370;
32 %equazione di stato e suo grafico
33 f_reale=inline('(R.*T./((v-b))-a./v.^2)','v','R','T','a','b');
34 plot(v, f_reale(v, R, T, a, b), 'b')
35 %calcolo del lavoro
36 w_app-reale=quad(f_reale, v1, v2, [], [], R, T, a, b);
37 %differenza perfetto-reale
38 diff=abs(w_app-perf-w_app-reale)

```