

# Effetti termici nelle trasformazioni

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

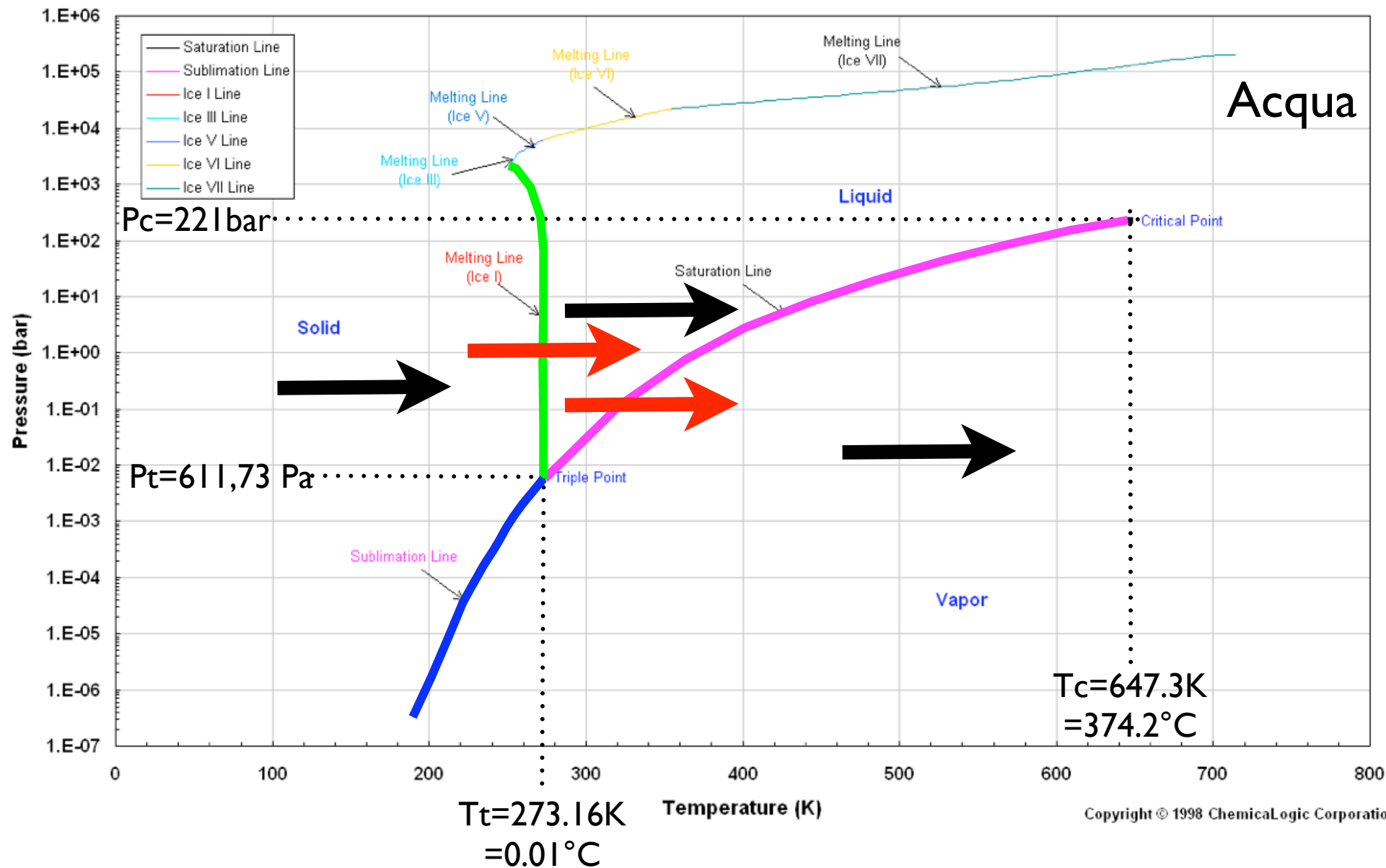
# il diagramma P-T



trasformazioni che implicano passaggio di fase

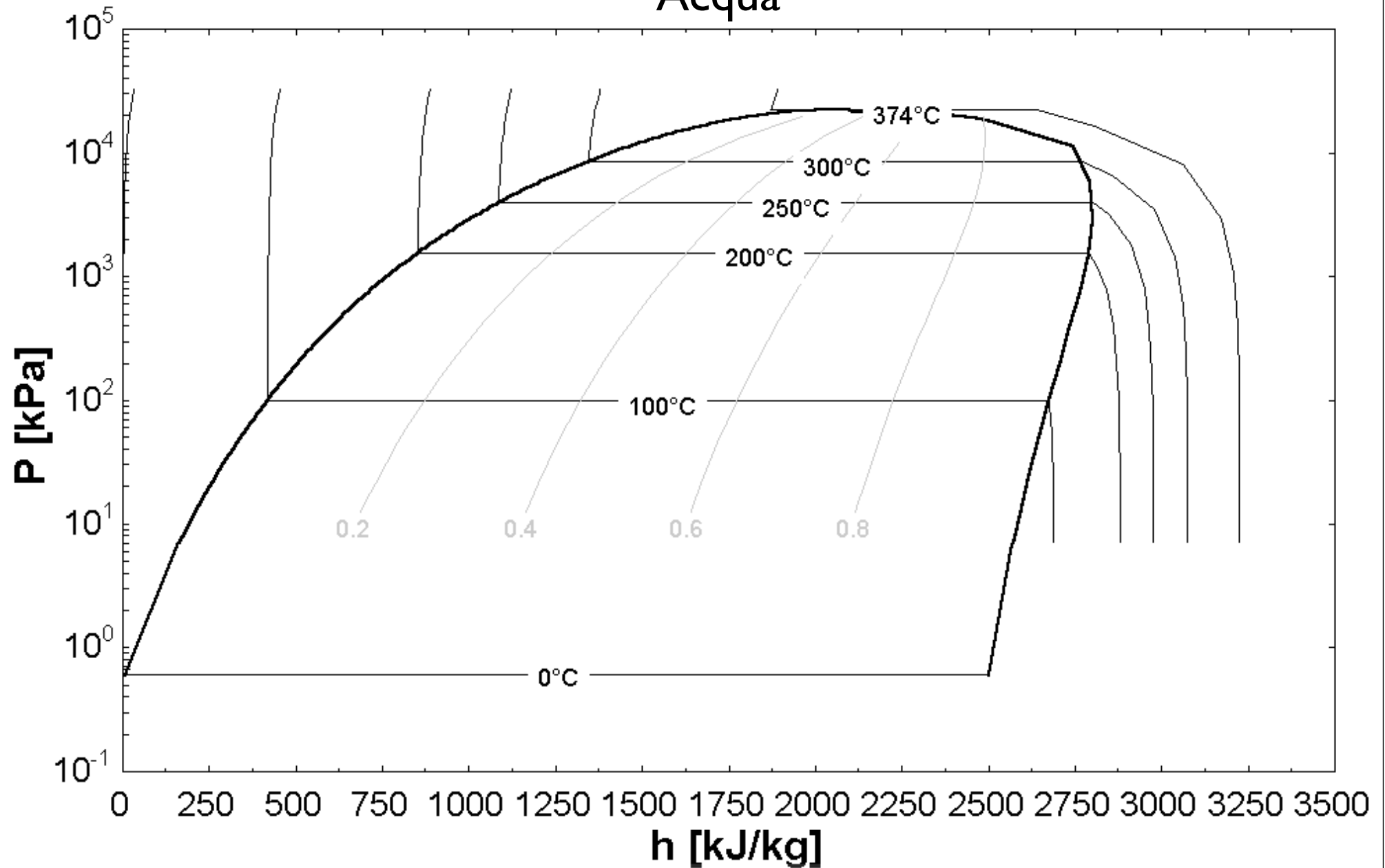


trasformazioni che non implicano passaggio di fase

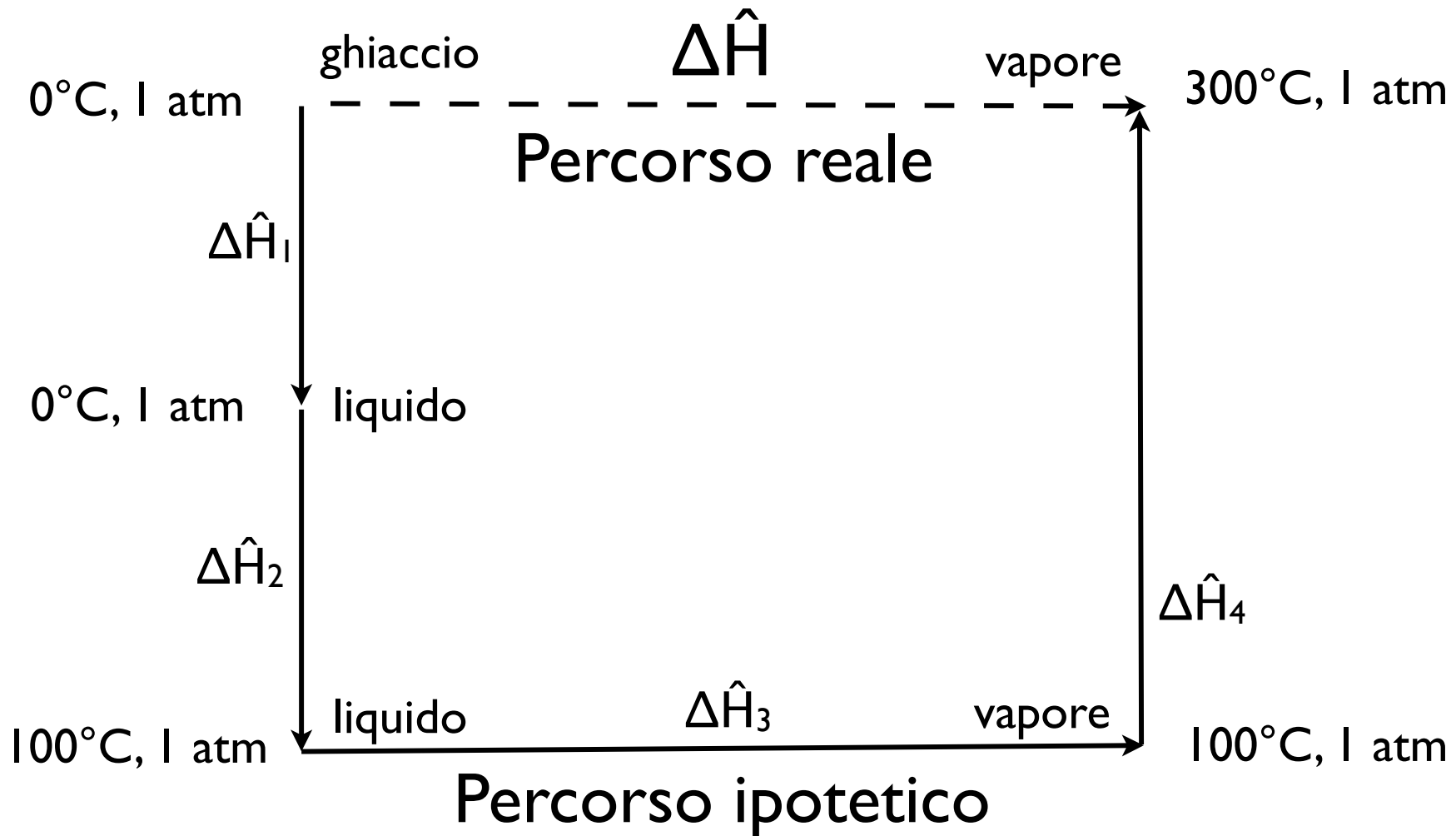


# il diagramma P-H

Acqua



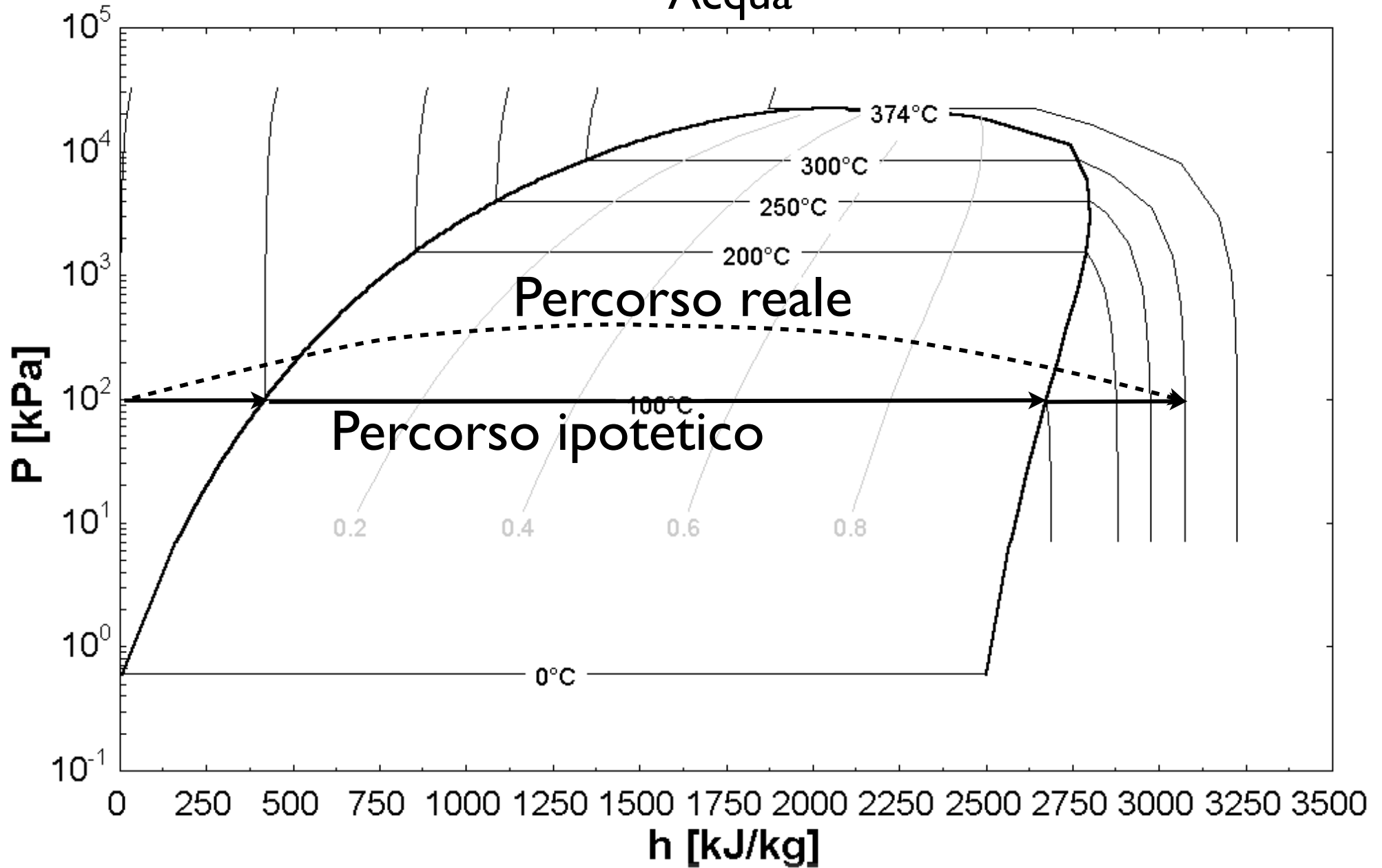
# L'entalpia come funzione di stato



Attenzione: U ed H non vengono mai definiti in termini assoluti; si considerano sempre le differenze

# L'entalpia come funzione di stato

Acqua



# Il calore specifico come funzione della temperatura

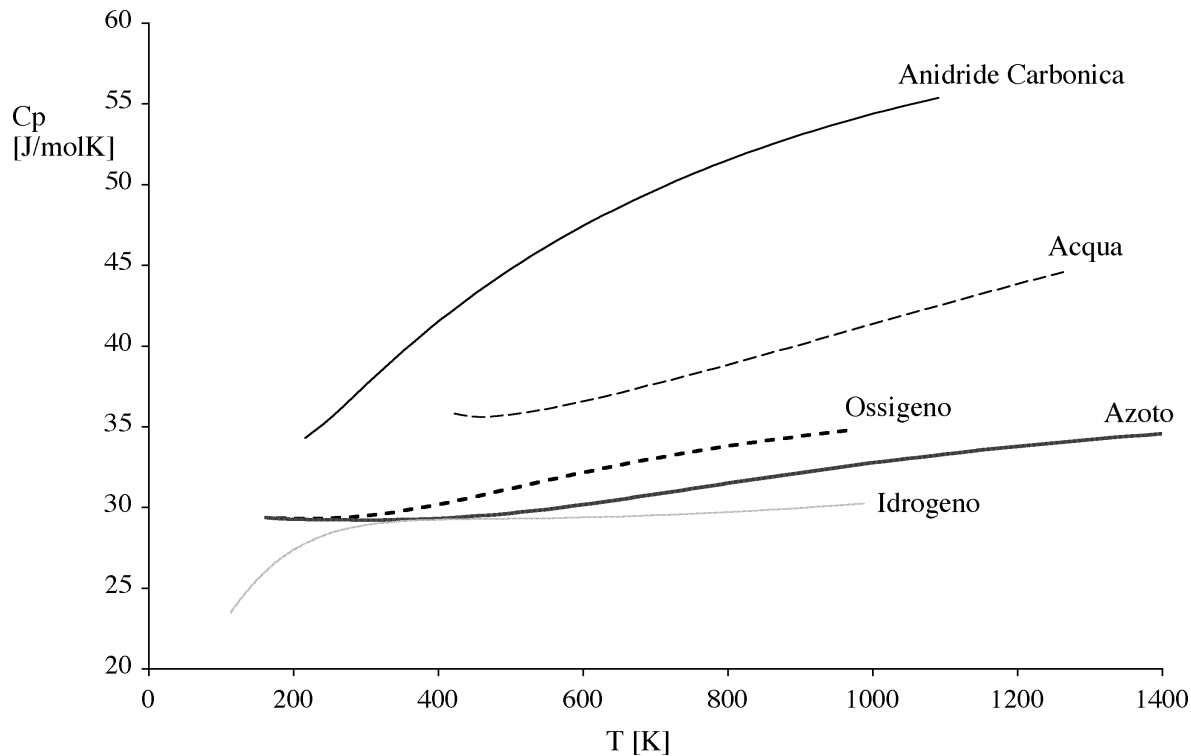
La somministrazione di calore ad una specie chimica pura causa un aumento di temperatura. Questa quantità di calore prende il nome di **calore sensibile**

Per un riscaldamento a pressione costante:

$$Q = \Delta H = M \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} C_p(T) dT$$

dove stavolta abbiamo tenuto in conto il fatto che il  $C_p$  non è costante ma può dipendere dalla temperatura

# Il calore specifico come funzione della temperatura



i dati di  $C_p(T)$  sono solitamente espressi da polinomiali. Di frequente si tabellano i dati di  $C_p$  per i gas nello stato di Gas Ideale (ossia a  $P \rightarrow 0$ )

Per i gas ideali  $C_p$  è funzione solo di  $T$  e  $C_p = C_v + R$

Per solidi e liquidi  $C_p$  è approx. funzione solo di  $T$  e  $C_p \cong C_v$

# Il $C_p$ medio entalpico

Si definisce  $C_p$  medio entalpico,  $C_{p_{mH}}$  il rapporto

$$\frac{\Delta \hat{H}}{\Delta T} \quad \text{a } P \text{ costante}$$

Ovviamente, si ha che

$$C_{p_{mH}} = \frac{\int_{T_{ini}}^{T_{fin}} C_p(T) dT}{T_{fin} - T_{ini}}$$



# Il calore latente

La somministrazione di calore ad una specie chimica pura in equilibrio di fase non fa cambiare la temperatura, ma perfeziona la trasformazione. Questa quantità di calore prende il nome di **calore latente**

Per un riscaldamento a pressione costante:

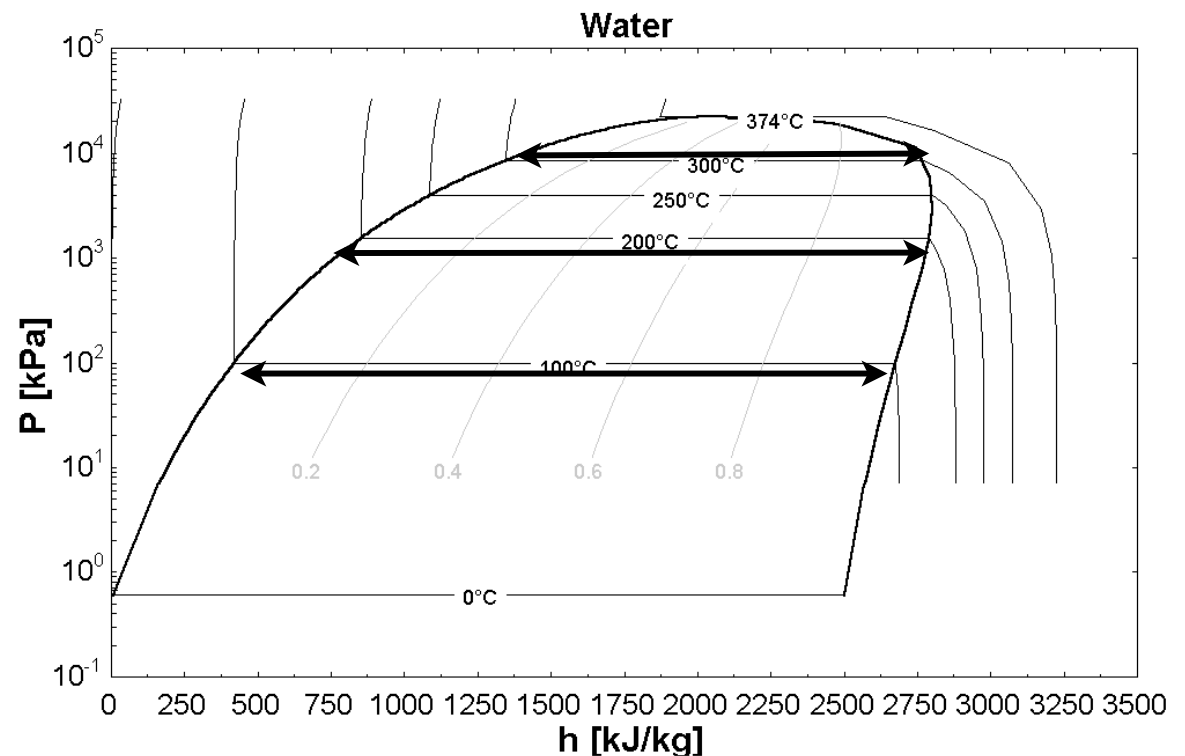
$$Q = \Delta H = M\lambda$$

dove  $\lambda$  è il calore latente della specie chimica (per unità di massa)

# Il calore latente

A seconda della trasformazione si avrà il **calore latente di evaporazione, di fusione, di sublimazione**

Siccome il sistema in equilibrio è monovariante, il calore latente è funzione solo della Temperatura (oppure solo della Pressione)



# Il calore latente

Il calore latente di evaporazione al punto normale di ebollizione (ossia a  $P=1\text{atm}$ ) può essere stimato con la **relazione di Riedel**

$$\frac{\lambda_n}{RT_n} = 1.092 \frac{\ln\left(\frac{P_c}{\text{bar}}\right) - 1.013}{0.930 - T_{rn}}$$

La variazione del calore latente di evaporazione con la temperatura può essere stimata con la **correlazione di Watson**

$$\lambda_v(T_2) = \lambda_v(T_1) \left( \frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38}$$

# L'equazione di Clapeyron

La pressione e la temperatura a cui avviene una trasformazione di fase sono legate dalla seguente correlazione termodinamica esatta

$$\frac{dP_{trans}}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$$

in cui  $\lambda$  è il calore latente associato alla trasformazione e  $\Delta V$  è la variazione di volume fra le due fasi all'equilibrio

# L'equazione di Antoine

E' una correlazione empirica che consente di determinare la pressione a cui avviene l'evaporazione di una specie chimica ad una data temperatura (questa pressione viene anche detta **tensione di vapore**,  $P^{sat}$ )

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{T+C}$$

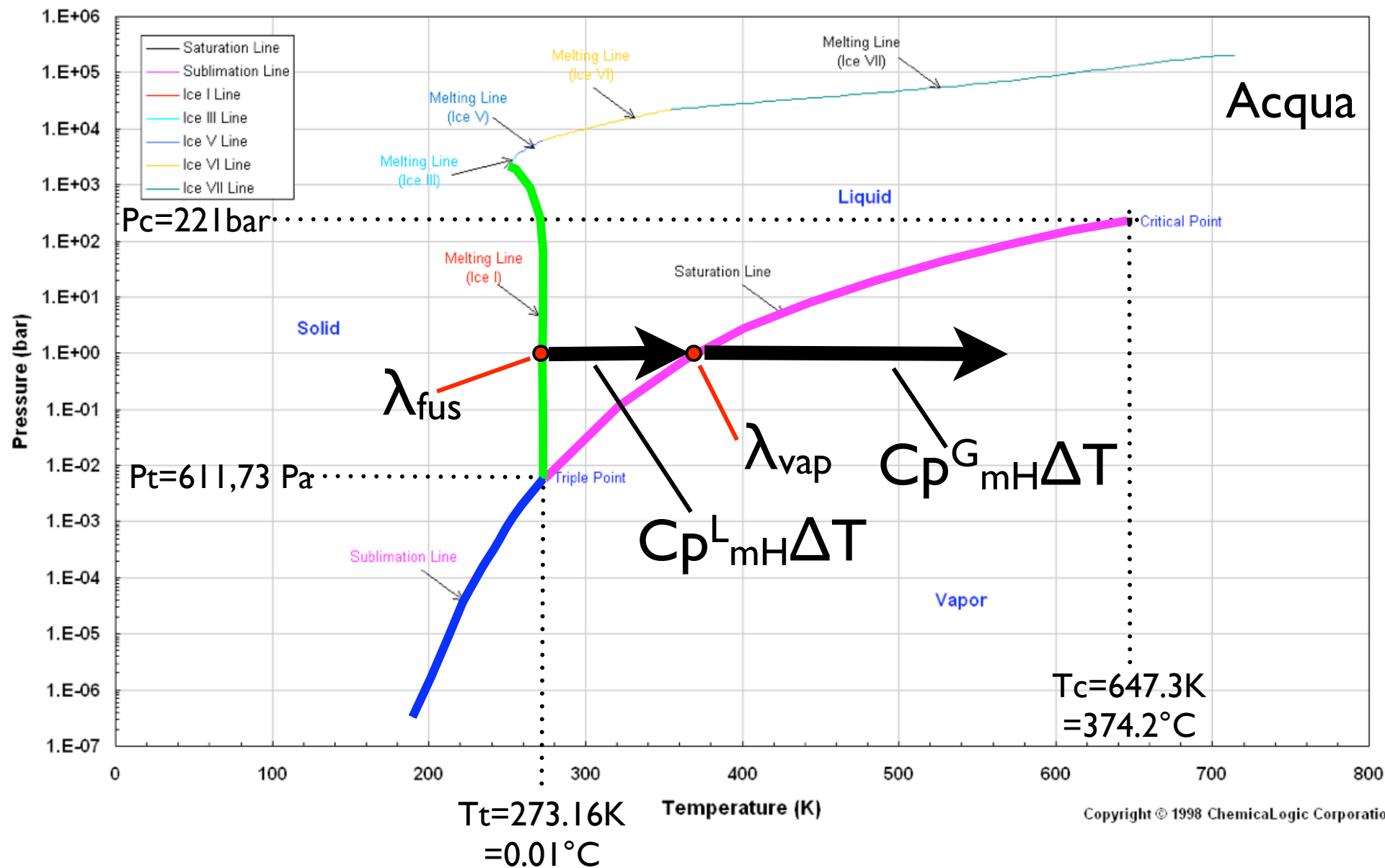
I coeff. A, B e C sono tabellati. Nelle stesse tabelle sono indicati i limiti di validità di tali parametri

# il diagramma P-T

● trasformazioni a calore latente

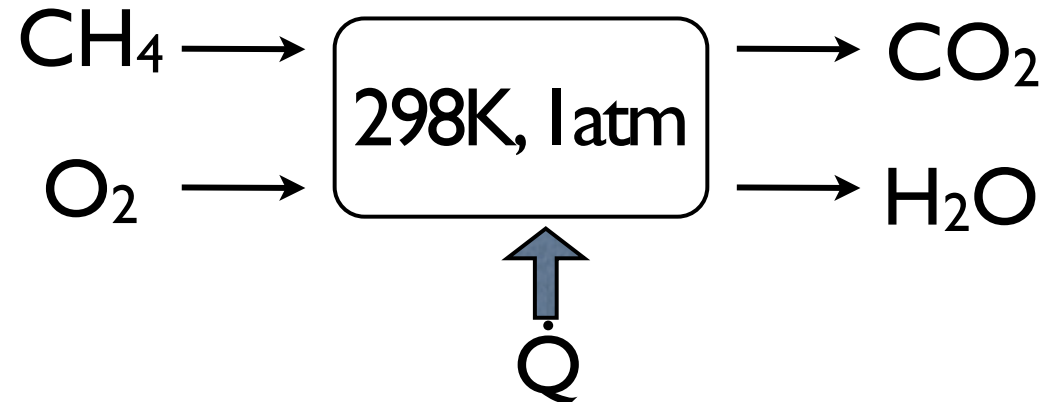


trasformazioni a calore sensibile



# Entalpie di Reazione a 298K

Es. Combustione del Metano



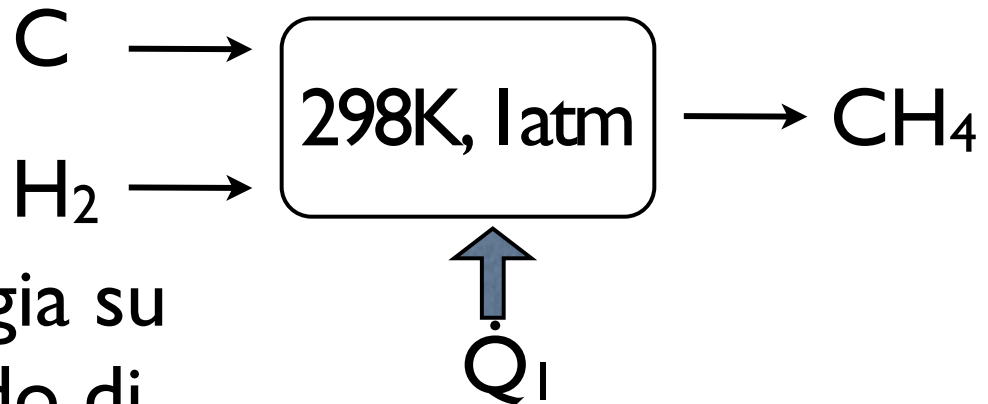
Scriviamo il bilancio di energia su questo reattore

$$\dot{n}_{\text{CH}_4} \hat{H}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{O}_2} \hat{H}_{\text{O}_2} + \dot{Q} - \dot{n}_{\text{CO}_2} \hat{H}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

L'entalpia assoluta delle specie non è nota. Per semplificare i termini nel bilancio prendiamo in considerazione le reazioni di **formazione** dei composti

# Entalpie di Reazione a 298K

Reazione I: Metano



Scriviamo il bilancio di energia su questo reattore, supponendo di voler ottenere 1 mole/s di CH<sub>4</sub>

$$\hat{H}_C + 2 \hat{H}_{H_2} + \dot{Q}_1 - \hat{H}_{CH_4} = 0$$

Da questa otteniamo l'entalpia molare di CH<sub>4</sub> :

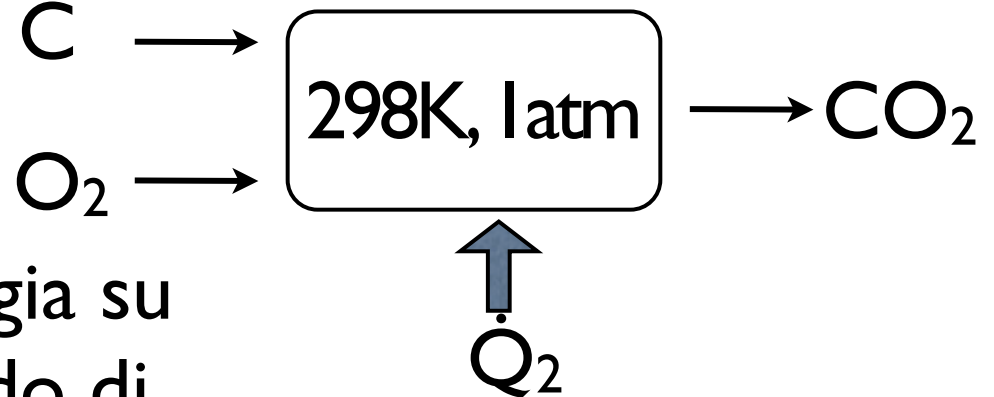
$$\hat{H}_{CH_4} = \dot{Q}_1 + \hat{H}_C + 2 \hat{H}_{H_2}$$

Q<sub>1</sub> è la quantità di calore necessaria ad ottenere 1 mole/s di CH<sub>4</sub> a partire dagli elementi costituenti



# Entalpie di Reazione a 298K

Reazione 2: Anidride Carbonica



Scriviamo il bilancio di energia su questo reattore, supponendo di voler ottenere 1 mole/s di CO<sub>2</sub>

$$\hat{H}_C + \hat{H}_{O_2} + \dot{Q}_2 - \hat{H}_{CO_2} = 0$$

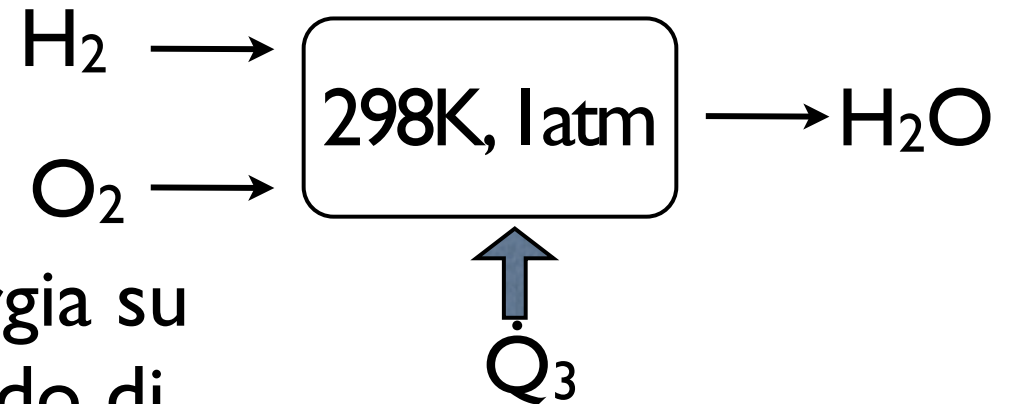
Da questa otteniamo l'entalpia molare di CH<sub>4</sub> :

$$\hat{H}_{CO_2} = \dot{Q}_2 + \hat{H}_C + \hat{H}_{O_2}$$

$\dot{Q}_2$  è la quantità di calore necessaria ad ottenere 1 mole/s di CO<sub>2</sub> a partire dagli elementi costituenti

# Entalpie di Reazione a 298K

Reazione 3:Acqua



Scriviamo il bilancio di energia su questo reattore, supponendo di voler ottenere 1 mole/s di  $H_2O$

$$\hat{H}_{H_2} + \frac{1}{2} \hat{H}_{O_2} + \dot{Q}_3 - \hat{H}_{H_2O} = 0$$

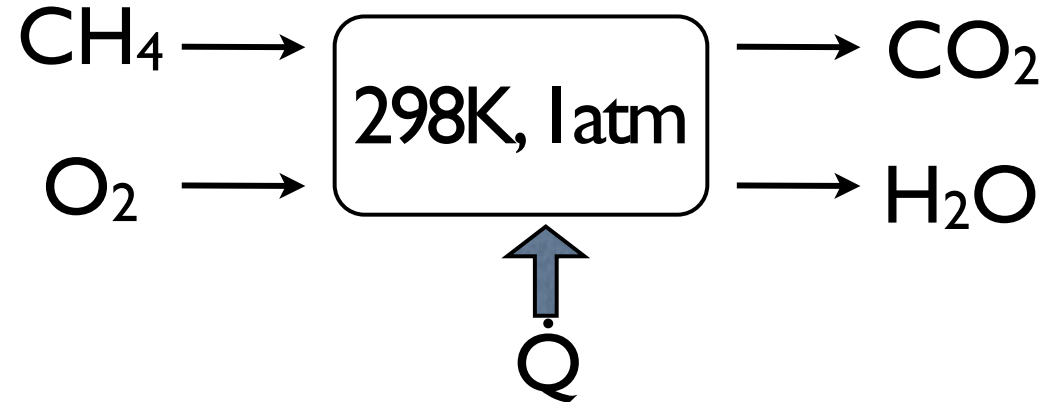
Da questa otteniamo l'entalpia molare di  $H_2O$  :

$$\hat{H}_{H_2O} = \dot{Q}_3 + \hat{H}_{H_2} + \frac{1}{2} \hat{H}_{O_2}$$

$\dot{Q}_3$  è la quantità di calore necessaria ad ottenere 1 mole/s di  $H_2O$  a partire dagli elementi costituenti

# Entalpie di Reazione a 298K

Es. Combustione del Metano



$$\dot{Q} = 2 \dot{Q}_3 + \dot{Q}_2 - \dot{Q}_1$$

Per calcolare il calore scambiato nella reazione di combustione, ho bisogno di conoscere le quantità di calore scambiate durante le reazioni di **formazione** dei soli composti (non degli elementi) nelle stesse condizioni

# Entalpie di Formazione

Consideriamo un sistema in cui entrano C (grafite) e ossigeno a  $T=298\text{K}$  e  $P=1\text{bar}$  ed esce anidride carbonica alla stessa  $T$  e  $P$ .



il bilancio di energia si scrive:

$$Q = -\dot{n}_C \hat{H}_C - \dot{n}_{O_2} \hat{H}_{O_2} + \dot{n}_{CO_2} \hat{H}_{CO_2}$$

# Entalpie di Formazione

$$Q = -\dot{n}_C \hat{H}_C - \dot{n}_{O_2} \hat{H}_{O_2} + \dot{n}_{CO_2} \hat{H}_{CO_2}$$

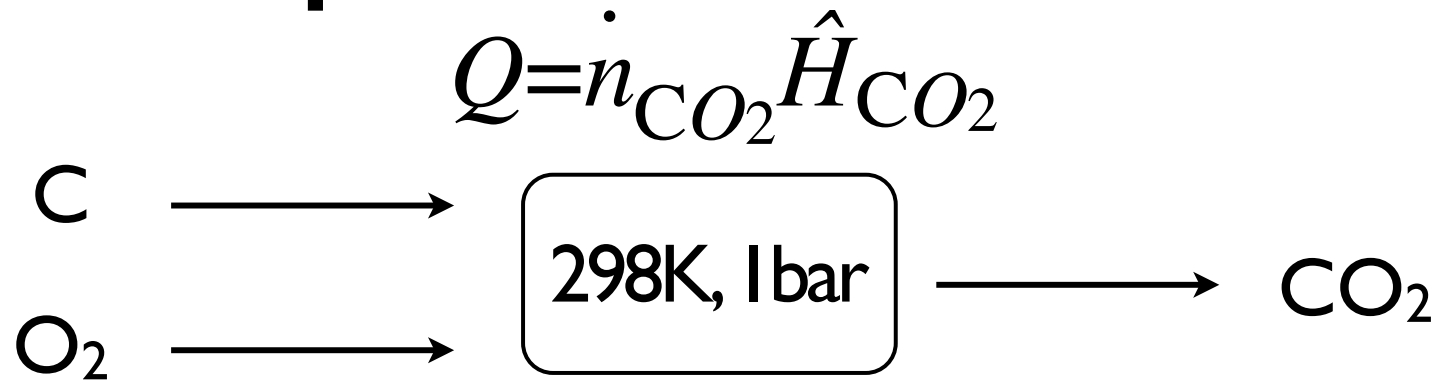


L'entalpia (molare) assoluta  $\hat{H}$  non è definita. Tuttavia per convenienza si definisce uno **stato di riferimento** per ogni materiale.

Gli **elementi** nel loro stato di equilibrio a 298K e 1 bar (**condizioni di riferimento**) hanno per convenzione **entalpia nulla**.

Nel bilancio indicato sopra, allora,  $\hat{H}_C$  e  $\hat{H}_{O_2}$  sono nulli

# Entalpie di Formazione



Si verifica sperimentalmente che, nelle condizioni indicate,  $Q = -393 \text{ kJ/mole}$  (negativo perchè ceduto dal sistema)

Se gli elementi nel loro stato di equilibrio in cond. di riferimento hanno entalpia nulla, i composti (come la  $CO_2$ ) avranno valori di entalpia non nulli nelle stesse condizioni:

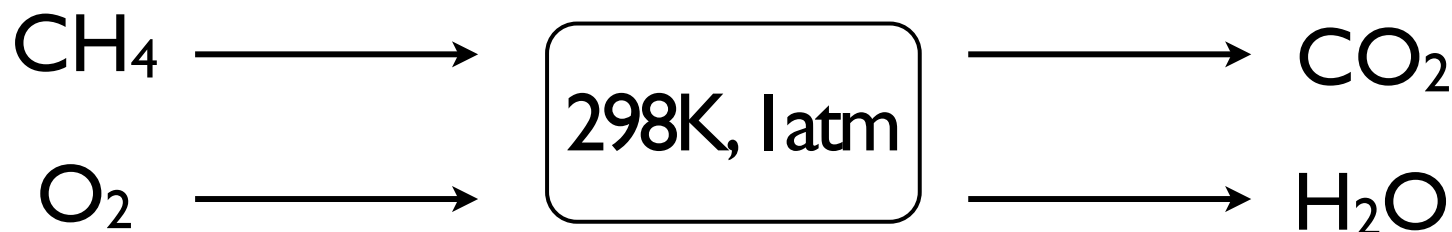
l'entalpia specifica di un composto a 298K e 1 bar viene chiamata **entalpia standard di formazione a 298K**

$$\Delta \hat{H}^\circ_{f298}$$

# Entalpie di Reazione a 298K

La variazione di entalpia per una reaz. chimica nelle condizioni di riferimento può essere calcolata partendo dalle entalpie di formazione delle specie coinvolte

Es. Combustione del Metano



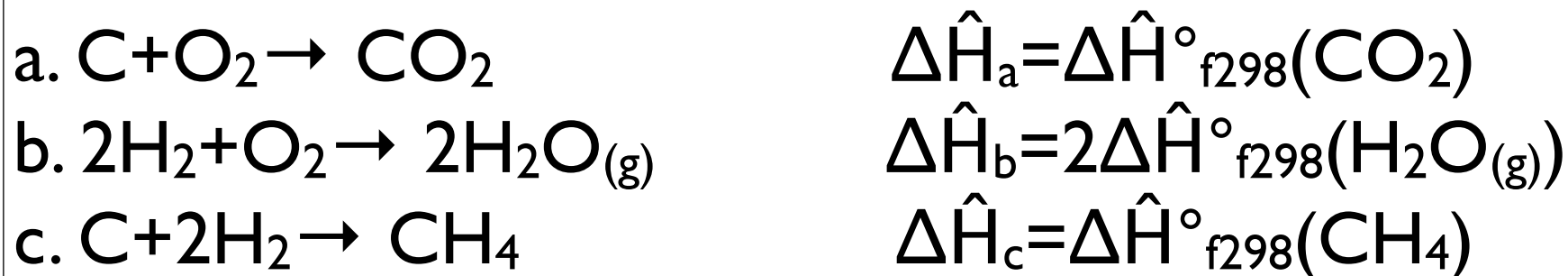
Il simbolo (g) sta ad indicare che l'acqua si trova nei prodotti allo stato gassoso

# Entalpie di Reazione a 298K

Es. Combustione del Metano



Si può scrivere come la somma di altre tre equazioni



$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}^\circ_{r298} &= \Delta\hat{H}_a + \Delta\hat{H}_b - \Delta\hat{H}_c \\ &= \Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{CO}_2) + 2\Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{CH}_4) \end{aligned}$$



# Entalpie di Reazione a 298K



$$\Delta\hat{H}^\circ_{r298} = \Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{CO}_2) + 2\Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta\hat{H}^\circ_{f298}(\text{CH}_4)$$

In generale

$$\Delta\hat{H}^\circ_{r298} = \sum_i \nu_i \Delta\hat{H}^\circ_{f298,i}$$

in cui “i” sono le specie chimiche che prendono parte alla reazione,  $\nu_i$  sono i rispettivi numeri stechiometrici,  $\Delta\hat{H}^\circ_{f298,i}$  sono le rispettive entalpie standard di formazione a 298K

# Entalpie nette di Combustione a 298K

I calcoli per le entalpie standard di reazione a 298K per le principali reazioni di combustione sono tabellati (Perry, 7<sup>a</sup> ed. TABLE 2-221)

## HEATS OF COMBUSTION

**TABLE 2-221 Enthalpies and Gibbs Energies of Formation, Entropies, and Net Enthalpies of Combustion of Inorganic and Organic Compounds at 298.15 K**

Cmpd. no.	Name	Formula	CAS no.	Mol wt	Ideal gas enthalpy of formation, J/kmol × 1E-07	Ideal gas Gibbs energy of formation, J/kmol × 1E-07	Ideal gas entropy, J/(kmol·K) × 1E-05	Standard net enthalpy of combustion, J/kmol × 1E-09
1	Methane	CH <sub>4</sub>	74828	16.043	-7.4520	-5.0490	1.8627	-0.8026
2	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74840	30.070	-8.3820	-3.1920	2.2912	-1.4286
3	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74986	44.097	-10.4680	-2.4390	2.7020	-2.0431
4	<i>n</i> -Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106978	58.123	-12.5790	-1.6700	3.0991	-2.6573
5	<i>n</i> -Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109660	72.150	-14.6760	-0.8813	3.4945	-3.2449
6	<i>n</i> -Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110543	86.177	-16.6940	-0.0066	3.8874	-3.8551
7	<i>n</i> -Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142825	100.204	-18.7650	0.8165	4.2798	-4.4647
8	<i>n</i> -Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111659	114.231	-20.8750	1.6000	4.6723	-5.0742
9	<i>n</i> -Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	111842	128.258	-22.8740	2.4980	5.0640	-5.6846

The compounds are considered to be formed from the elements in their standard states at 298.15 K and 101,325 Pa. These include C (graphite) and S (rhombic). Enthalpy of combustion is the net value for the compound in its standard state at 298.15K and 101,325 Pa.

Products of combustion are taken to be CO<sub>2</sub> (gas), H<sub>2</sub>O (gas), F<sub>2</sub> (gas), Cl<sub>2</sub> (gas), Br<sub>2</sub> (gas), I<sub>2</sub> (gas), SO<sub>2</sub> (gas), N<sub>2</sub> (gas), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (solid), and SiO<sub>2</sub> (cristobalite).

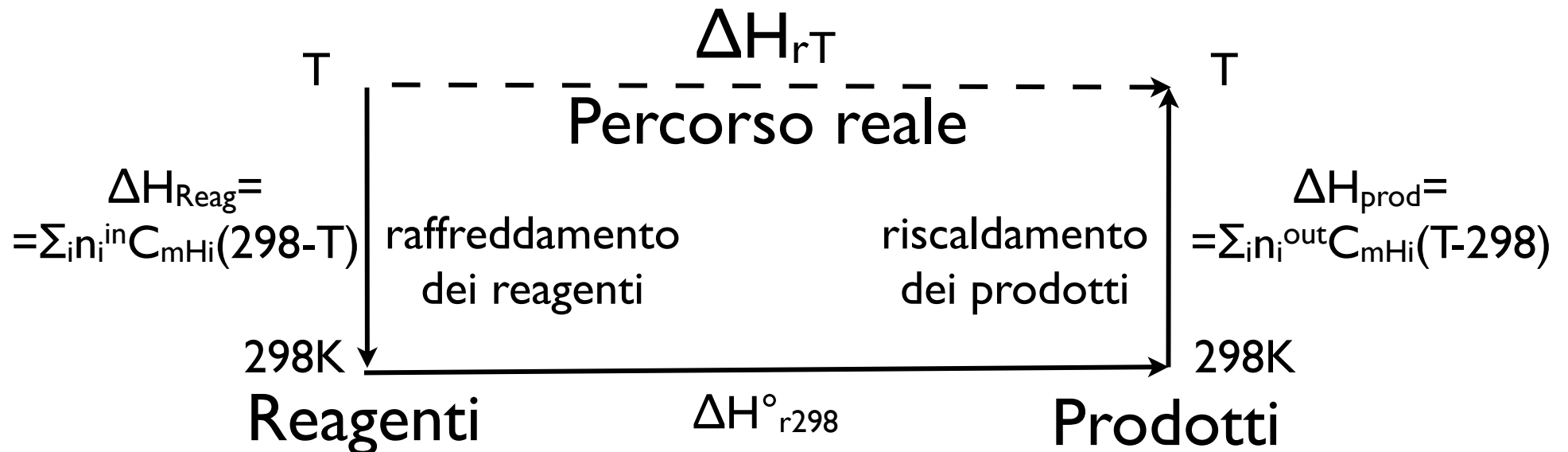
J/kmol × 2.390E-04 = cal/gmol; J/kmol × 4.302106E-04 = Btu/lbmol.

J/(kmol·K) × 2.390E-04 = cal/(gmol·°C); J/(kmol·K) × 2.390059E-04 = Btu/(lbmol·°F).

*potere calorifico inferiore*: se l'acqua nei prodotti di combustione viene considerata come vapore  
*potere calorifico superiore*: se l'acqua nei prodotti di combustione viene considerata come liquido (si aggiunge il calore liberato durante la condensazione dell'acqua)

# Entalpie di Reazione a T

La variazione di entalpia per una reazione che avviene ad una temperatura diversa da 298 viene calcolata utilizzando la proprietà dell'entalpia di essere funzione di stato:



$$\Delta H_{rT} = \sum_i n_{\text{reagite},i} \Delta \hat{H}^{\circ}_{f298,i} + \left( \sum_i n_i^{\text{out}} C_{mHi} - \sum_i n_i^{\text{in}} C_{mHi} \right) (T - 298)$$

Prodotti                      Reagenti

# Entalpie di Reazione a T

$$\Delta H_{rT} = \sum_i n_{\text{reagite},i} \Delta \hat{H}^{\circ}_{f298,i} + \left( \underbrace{\sum_i n_i^{\text{out}} C_{mHi}}_{\text{Prodotti}} - \underbrace{\sum_i n_i^{\text{in}} C_{mHi}}_{\text{Reagenti}} \right) (T-298)$$

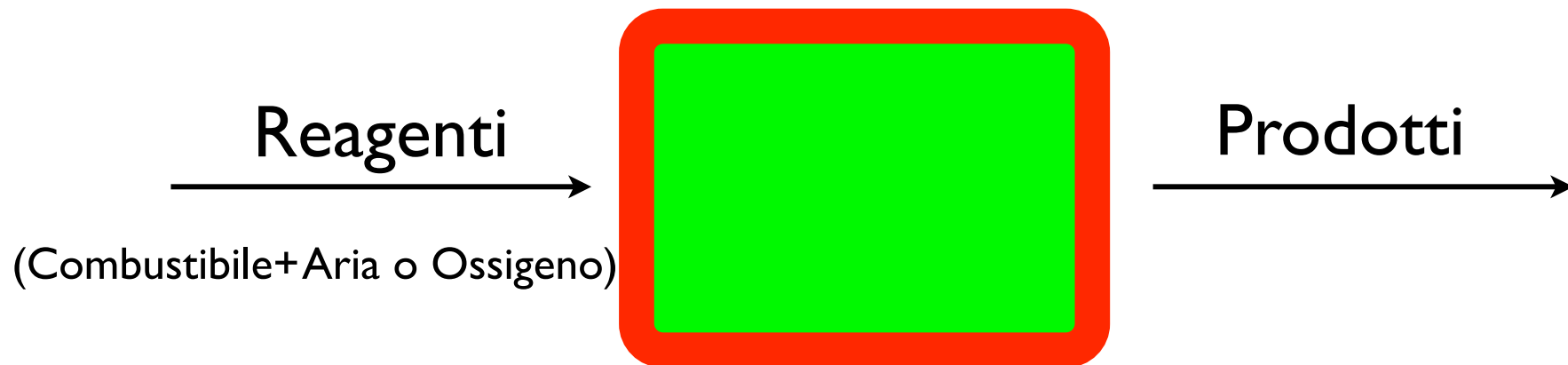
Siccome  $n_{\text{reagite},i} = \nu_i \varepsilon$  e  $n_i^{\text{out}} = n_i^{\text{in}} + \nu_i \varepsilon$

$$\Delta H_{rT} = \varepsilon [\Delta \hat{H}^{\circ}_{r298,i} + \Delta C_{mH}(T-298)]$$

con  $\Delta C_{mH} = \sum_i \nu_i C_{mHi}$

# Temperatura adiabatica di fiamma

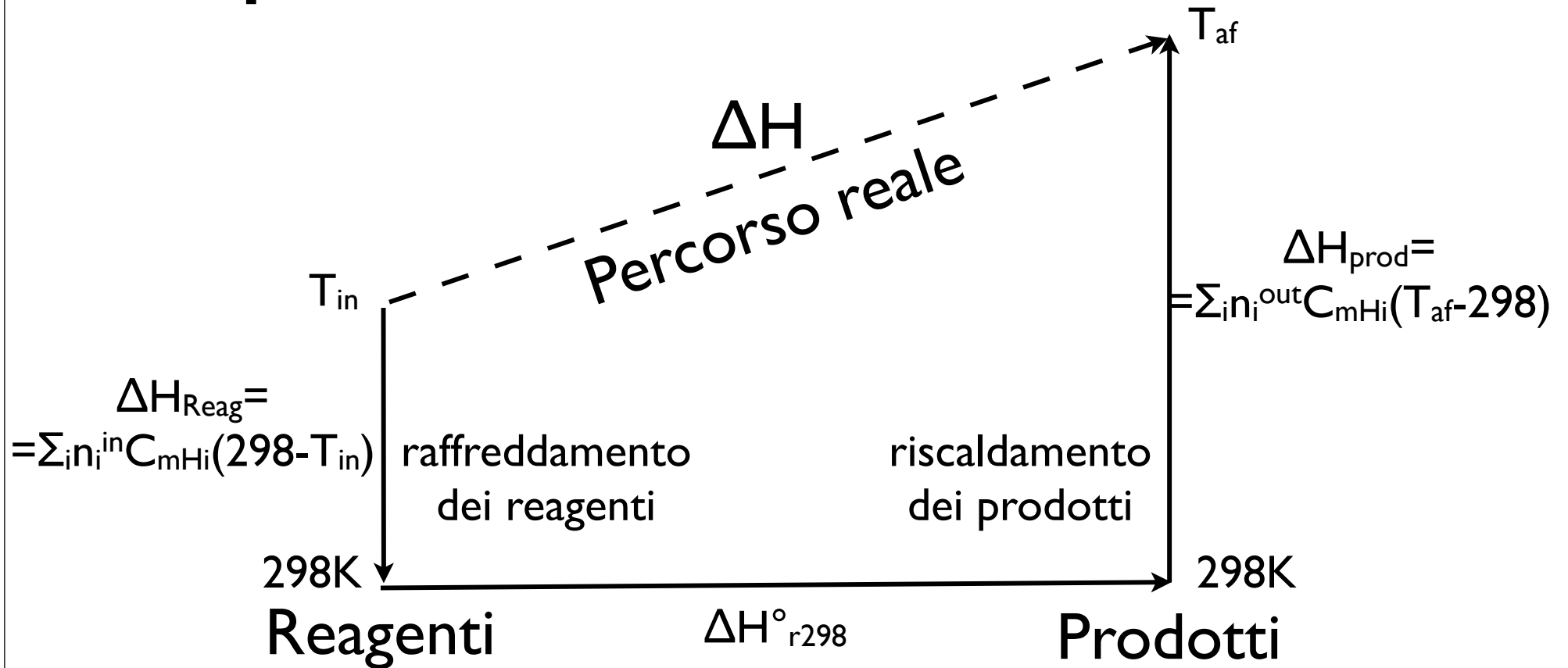
La temperatura adiabatica di fiamma è la (massima) temperatura raggiunta quando un combustibile viene bruciato completamente in un sistema in cui non avviene nessuno scambio di calore o lavoro con l'esterno



il bilancio di energia si scrive:

$$0 = \sum_i n_i^{\text{out}} \hat{H}_i^{\text{out}} - \sum_i n_i^{\text{in}} \hat{H}_i^{\text{in}}$$

# Temperatura adiabatica di fiamma



$$0 = \sum n_{\text{reagite},i} \Delta \hat{H}^{\circ}_{f298,i} + \left( \sum_{\text{Prodotti}} n_i^{\text{out}} C_{mHi} - \sum_{\text{Reagenti}} n_i^{\text{in}} C_{mHi} \right) (T - 298)$$

Supponendo di conoscere  $T_{\text{in}}$  e  $n_{\text{reagite}}$  (conversione completa?) l'unica incognita è  $T_{\text{af}}$  (per tentativi)

# Temperatura adiabatica di fiamma

$$0 = \sum_i n_{\text{reagite},i} \Delta \hat{H}^{\circ}_{f,298,i} + \underbrace{\sum_i n_i^{\text{out}} C_{mHi}}_{\text{Prodotti}} (T_{\text{af}} - 298) - \underbrace{\sum_i n_i^{\text{in}} C_{mHi}}_{\text{Reagenti}} (T_{\text{in}} - 298)$$

Siccome:

$$n_{\text{reagite},i} = V_i \varepsilon \quad n_i^{\text{out}} = n_i^{\text{in}} + V_i \varepsilon$$

$$C_{mHi}(T_{\text{af}} - 298\text{K}) = C_{mHi}(T_{\text{af}} - T_{\text{in}}) + C_{mHi}(T_{\text{in}} - 298\text{K})$$

← calcolato fra 298 e  $T_{\text{af}}$

← calcolato fra  $T_{\text{af}}$  e  $T_{\text{in}}$

← calcolato fra 298 e  $T_{\text{in}}$

$$T_{\text{af}} - T_{\text{in}} = -\varepsilon \Delta \hat{H}^{\circ}_{r,T_{\text{in}}} / \left( \sum_i n_i^{\text{out}} C_{mHi} \right)$$

Prodotti:

ATTENZIONE AGLI INERTI!!!

$T_{\text{af}}$  aumenta  
all'aumentare  
di  $|\Delta \hat{H}^{\circ}_r|$  e al  
diminuire di  
 $n_i^{\text{out}}$

Supponendo di conoscere  $T_{\text{in}}$  e il grado di avanzamento (conversione completa?) l'unica incognita è  $T_{\text{af}}$  (per tentativi)

# Temperatura adiabatica di fiamma

$$T_{af} - T_{in} = -\varepsilon \Delta \hat{H}^{\circ}_{r, T_{in}} / (\sum_i n_i^{out} C_{mHi})$$

