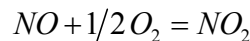
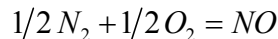


Termodinamica A.A. 2005/06

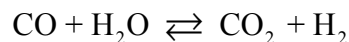
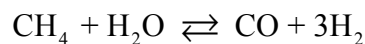
ESERCITAZIONE N. 3

1. Un motore a combustione interna brucia metano con aria (21% O₂, 79% N₂). Con un eccesso d'aria del 20%, la combustione può considerarsi completa. Oltre alla reazione di combustione, avvengono però anche le seguenti due reazioni:



ben note agli ambientalisti per gli effetti dannosi degli ossidi di azoto.

- i. In un primo momento, calcolare la composizione del gas di scarico dal motore ignorando la produzione degli ossidi di azoto. Calcolare anche la portata annua di gas di scarico in Nm³ per una alimentazione di metano in 100 kg/h. $[N_2 = 72,6; H_2O = 16,1; CO_2 = 8,0; O_2 = 3,2 \%mol; Q_{gas} = 15,3 \times 10^6 Nm^3/anno]$
 - ii. Sapendo che nel motore si raggiunge allo scoppio una pressione di 200 atm ed una temperatura di 2000 K, e che le reazioni che producono gli ossidi di azoto vanno all'equilibrio in tali condizioni, calcolare le frazioni molari di NO ed NO₂ nel gas di scarico (Poiché gli ossidi si producono in piccola quantità, nell'effettuare i calcoli si può trascurare il consumo di ossigeno ed azoto connesso alla produzione di tali ossidi. Per semplicità, si assuma inoltre comportamento ideale per tutti i gas). $[NO = 2800 ppm; NO_2 = 28 ppm]$
 - iii. Si studi l'effetto della pressione sulla produzione di NO e di NO₂ e, quindi, sul loro rapporto. Per esempio, ad una pressione di 150 atm si ricalcolino le frazioni molari dei due ossidi. A questa nuova pressione, si valuti la immissione annua nell'atmosfera degli ossidi di azoto (in Nm³) prodotti dal motore. $[NO = 2800 ppm; NO_2 = 24 ppm; Q_{NOx} = 43 \times 10^3 Nm^3/anno]$
2. L'idrogeno può essere prodotto per steam reforming di idrocarburi, cioè per reazione ad alta temperatura dell'idrocarburo con vapor d'acqua. Si consideri in particolare lo steam reforming del metano che avviene con le seguenti reazioni di equilibrio:

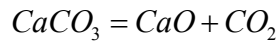


Sapendo che il rapporto vapore/metano nell'alimentazione al reattore è pari a 3, e che il reattore opera alla temperatura di 1100 K ed alla pressione di 30 bar, si calcoli la composizione del gas in uscita dal reattore.

Sapendo, inoltre, che anche l'alimentazione è a 1100 K, si calcoli il calore da fornire al reattore (per mole di metano alimentato).

$$[H_2 = 45, H_2O = 37, CO = 7, CO_2 = 6, CH_4 = 5 \% mol, Q \approx 36 kcal]$$

3. Nel forno schematizzato in Fig. 1 avviene la decomposizione del carbonato di calcio in ossido di calcio e anidride carbonica a pressione atmosferica secondo la reazione:



Il carbonato entra nel forno alla temperatura di 25°C, mentre il forno lavora alla temperatura minima per l'avanzamento della reazione di decomposizione. La temperatura del forno viene mantenuta bruciando un gas combustibile formato da CO e H₂ in composizione equimolare. Il combustibile viene fatto bruciare con aria ed è disponibile alla temperatura di 25°C. Prima di essere mandati al camino i gas combusti vengono utilizzati per preriscaldare l'aria di combustione. Calcolare:

- i. la temperatura di reazione nel forno;
- ii. se i gas combusti escono al camino ad una temperatura di 25°C, la portata di gas combustibile, in Nm³/h, necessaria alla produzione di 1 ton/giorno di CaO.

[i. $T \sim 1023 \text{ K}$; ii. $Q_{\text{gas}} = 144 \text{ Nm}^3/\text{giorno}$]

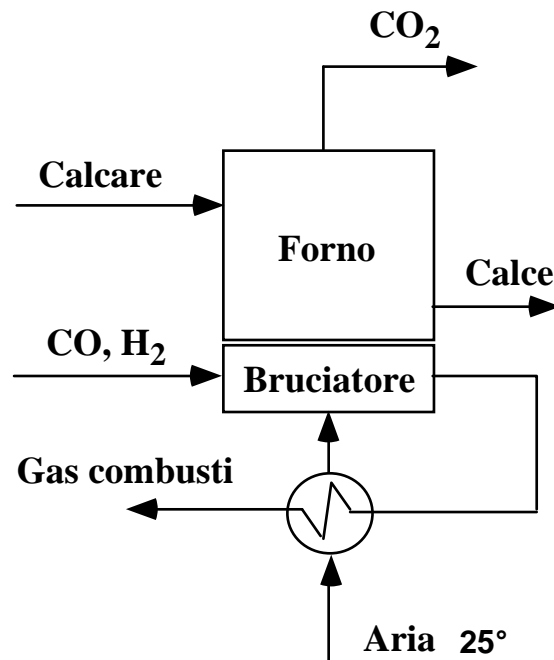


Figura 1

4. Una camera di forma cubica, il cui spigolo misura 50 cm, è inizialmente aperta (contiene, cioè solo aria) alla temperatura di 25°C. In essa vengono introdotti 500 g di carbonato di calcio. Successivamente la camera viene chiusa, e riscaldata fino alla temperatura di 800°C.

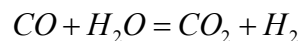
Determinare, una volta raggiunte le condizioni di equilibrio:

- i. la pressione nella camera;
- ii. le quantità di calce e di carbonato di calcio presenti all'equilibrio.

[i. $3,8 \text{ atm}$; ii. $\text{CaO} = 17 \text{ g}$; $\text{CaCO}_3 = 470 \text{ g}$]

5. In un forno di calcinazione che lavora a pressione atmosferica la carica è costituita da 2 tonnellate di calcare contenente anche magnesite. Precisamente, la composizione del materiale alimentato (già essiccato) è: CaCO₃ 70% in massa, MgCO₃ 30%. La temperatura iniziale è 25°C, e il forno sopperisce al calore necessario per la completa decomposizione di entrambi i carbonati. La pressione rimane sempre atmosferica perché la CO₂ viene allontanata man mano che viene prodotta. Determinare:

- i. La temperatura di decomposizione del CaCO_3 .
 - ii. La temperatura di decomposizione del MgCO_3 .
 - iii. Il diagramma del grado di conversione ($0 \leq x \leq 1$, in massa) in funzione della temperatura.
 - iv. Sapendo che gli ossidi prodotti vengono scaricati dal forno ad una temperatura di 10°C superiore a quella di decomposizione (la più alta delle due), si calcoli il calore complessivamente necessario ad effettuare l'operazione.
6. Nel reattore schematizzato in Fig. 2 avviene la seguente reazione per la produzione di idrogeno:



Il reattore lavora ad una pressione di 3 atm e ad una temperatura di 25°C . L'ossido di carbonio, gassoso, viene alimentato con una portata di 1 mole/s, mentre la portata di acqua liquida in ingresso è pari a 1 L/s.

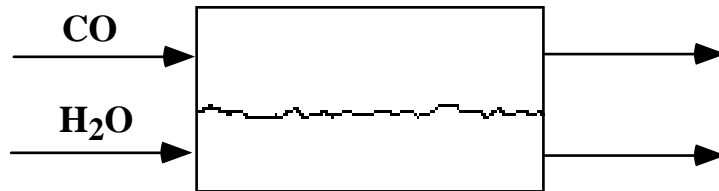


Figura 2

Nell'ipotesi che il liquido ed il vapore all'uscita del reattore si trovino all'equilibrio sia chimico che fisico, calcolare la portata e la composizione delle due correnti in uscita, portando in conto la solubilità dell'anidride carbonica in acqua. (La costante di Henry per la CO_2 in acqua a 25°C è pari a 1650 atm. Suggerimento: si risolva prima il problema ipotizzando che anche la CO_2 si comporti da incondensabile.)

7. Si stimino le composizioni del liquido e del vapore quando l'etilene reagisce con acqua per formare etanolo a 200°C e 35 atm (condizioni che assicurano la presenza di entrambe le fasi). Per il sistema etanolo / acqua a 200°C sono noti i dati riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Equilibrio del sistema etanolo (1) / acqua (2) a 200°C

X1	Y1	DY1	TEMPERATURE ($^\circ\text{C}$)	PRESSURE (ATM)	DP (ATM)
0,0230	0,1340	0,0382	200,00	17,68	0,72
0,0320	0,1750	0,0339	200,00	18,43	0,77
0,0480	0,2190	0,0355	200,00	19,58	0,69
0,0660	0,2620	0,0262	200,00	20,40	0,71
0,0880	0,2990	0,0167	200,00	21,28	0,53
0,1120	0,3370	-0,0001	200,00	22,37	-0,02
0,1570	0,3810	-0,0152	200,00	23,05	0,02
0,2140	0,4240	-0,0276	200,00	24,41	-0,66
0,2950	0,4660	-0,0250	200,00	24,75	-0,16
0,3450	0,4950	-0,0239	200,00	26,18	-1,10
0,3910	0,5280	-0,0275	200,00	25,91	-0,41
0,4790	0,5790	-0,0171	200,00	27,68	-1,44
0,4910	0,5860	-0,0153	200,00	26,93	-0,59
0,5800	0,6410	-0,0024	200,00	28,02	-1,03
0,6890	0,7190	0,0085	200,00	28,70	+1,01
0,8240	0,8280	0,0154	200,00	29,72	-1,30
0,9340	0,9290	0,0118	200,00	29,10	-0,16

8. L'ossido di zinco (ZnO) viene ridotto per arrostitimento con carbone in una storta chiusa, dalla quale i prodotti di reazione gassosi e liquidi possono essere allontanati

continuamente. L'aria è tenuta lontana dalla storta in modo tale che la reazione possa procedere fino alla sua propria pressione di equilibrio.

- i. Calcolare la pressione di equilibrio della reazione, in funzione della temperatura di arrostitimento.
 - ii. Determinare la temperatura alla quale bisogna far avvenire la reazione, affinché i prodotti possano essere estratti alla pressione di 1 atm.
 - iii. Calcolare la temperatura minima e la corrispondente pressione alle quali lo zinco si trova allo stato liquido.
 - iv. Calcolare la temperatura e la pressione alle quali deve avvenire la reazione affinché il 50% dello zinco possa ottenersi direttamente allo stato liquido.
9. Il cloruro di ammonio è un sale che può decomporre in ammoniaca e acido cloridrico secondo la reazione:

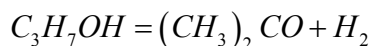


150 grammi di sale vengono chiusi in un autoclave il cui volume è di 50 litri. Il caricamento dell'autoclave avviene a temperatura ambiente (25°C) ed in presenza di aria a pressione atmosferica. Dopo chiusura dell'autoclave, il sistema viene riscaldato fino ad una temperatura finale di 400 °C, e si mantiene tale temperatura fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

- i. Determinare il valore della costante di equilibrio della reazione di decomposizione alla suddetta temperatura (il calore specifico del cloruro di ammonio in funzione della temperatura assoluta è dato dalla seguente espressione: $C_{pNH_4Cl} = 11,80 + 0,0320 \times T$, cal/moleK). $[K = 4,6]$
- ii. Valutare se rimane del sale oppure no. Nel caso rimanga sale, determinarne la quantità. $[si, 104g]$
- iii. Determinare la pressione raggiunta dalla miscela gassosa presente all'equilibrio (inclusa l'aria rimasta chiusa nell'autoclave). $[6,5 atm]$
- iv. Indicare la composizione molare di tale miscela gassosa. $[NH_3 = 32 \%]$

Nel risolvere i quesiti ii. e iii., che in effetti sono accoppiati, si assuma che i gas all'equilibrio nell'autoclave seguano comportamento ideale.

10. Alcool isopropilico si trasforma in acetone per deidrogenazione secondo la reazione:



Si supponga di fare avvenire tale reazione in fase gassosa a partire da alcool isopropilico puro.

Per ogni temperatura esiste una pressione massima al sopra della quale si forma anche una fase liquida. Determinare tale pressione limite in corrispondenza delle temperature di 300 e 400 K. Determinare, inoltre, il grado di conversione e le composizioni delle due fasi al punto di inizio condensazione.

11. Un gasogeno a carbone è alimentato con vapore ed aria e produce un gas contenente H_2 , CO , CO_2 , H_2O , O_2 ed N_2 . Se l'alimentazione contiene 2,38 moli di aria per ogni mole di vapore, si calcoli la composizione d'equilibrio del gas in uscita dal gasogeno alla pressione di 20 atm ed alle temperature di 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500 K.