

COGNOME:

NOME:

MATRICOLA:

**Termodinamica** (Ingegneria Chimica)  
*Prova intercorso del 17.12.2005*

Problema I (12 punti)

Calcare viene immesso in un'autoclave di  $6 \text{ m}^3$  e portato ad una temperatura  $T$ . Ad equilibrio raggiunto, la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  è di  $0,5 \text{ atm}$ . Si calcoli:

1. la temperatura  $T$ ;
2. la massa di  $\text{CaO}$  prodotta.

Problema II (12 punti)

Una miscela di  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  è all'equilibrio a  $40^\circ\text{C}$  e alla pressione di  $0,5 \text{ atm}$ .

3. Calcolare le pressioni parziali dei due gas.

Problema III (12 punti)

Nella reazione di *steam reforming* il metano viene fatto reagire con vapor d'acqua per formare idrogeno ( $\text{H}_2$ ) e monossido di carbonio.

4. Si scriva tale reazione, completa di coefficienti stechiometrici.
5. Per la reazione scritta, si calcoli la costante termodinamica a  $25^\circ\text{C}$ .
6. Si ripeta il calcolo per la temperatura di  $600^\circ\text{C}$ .

**Quesito 1**

Per la reazione di decomposizione del carbonato di calcio:



in cui l'anidride carbonica è l'unico composto gassoso, la relazione d'equilibrio è:

$$K(T) = p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ atm}.$$

L'andamento della costante d'equilibrio di questa reazione è riportato in Fig.262 (dell'HWR), per cui si ricava semplicemente  $T = 1090 \text{ K}$ .

**Quesito 2**

Dalla stechiometria della reazione si vede che  $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}}$  ed essendo il volume dell'autoclave occupato quasi interamente dalla anidride carbonica, otteniamo le moli come:

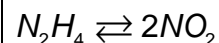
$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = \frac{pV}{RT}.$$

Quindi la massa di ossido di calcio prodotta è:

$$m_{\text{CaO}} = n_{\text{CaO}} \times M = \frac{pV}{RT} \times M = \frac{0,5 \times 6000 \times 56}{0,082 \times 1090} \approx 1880 \text{ g}$$

**Quesito 3**

I due ossidi di azoto sono in equilibrio secondo la reazione:



La costante per questa reazione è riportata in Fig. 262(dell'HWR), alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  si legge un valore di circa  $3,4$ .

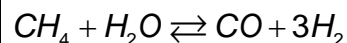
$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p - p_{\text{NO}_2}} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{0,5 - p_{\text{NO}_2}} = 3,4 \quad (3)$$

Risolvendo la eq.3 si ottiene:

$$p_{\text{NO}_2} = 0,44 \text{ atm}; \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,06 \text{ atm}.$$

## Quesito 4

La reazione di steam reforming è:



## Quesito 5

I dati riportati nella tabella sono stati presi dalla Tab. 3-206 del Perry (entalpie ed energie libere di formazione) e dalla tab. 17 dell'HWR (calori specifici).

Tabella 1. Dati chimico-fisici necessari al calcolo della costante d'equilibrio

	$\nu_i$	$\Delta H_f$ (cal/mol)	$\Delta G_f$ (cal/mol)	$C_{p_h}$ (cal/mol°C)	$C_{p_s}$ (cal/mol°C)	a	b	c
CH <sub>4</sub>	-1	-17889	-12140	12.32	11.65	3.204	1.84E-02	-4.48E-06
H <sub>2</sub> O	-1	-57797.9	-54635.1	8.70	8.56	7.136	2.64E-03	4.59E-08
CO	1	-26416	-32808	7.31	7.24	6.35	1.81E-03	-2.68E-07
H <sub>2</sub>	3	0	0	7.01	6.99	6.946	-1.96E-04	4.76E-07
$\Delta$	2	49270.9	33967.1	7.31	7.99			

Si ottiene,  $\Delta G^*(25^\circ\text{C}) = 33967 \text{ cal/mol CH}_4$  da cui:

$$K(25^\circ\text{C}) = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) = 1,22 \times 10^{-25}$$

## Quesito 6

Per calcolare la costante alla nuova temperatura  $T=600^\circ\text{C}$ , si procede come di seguito.

- i) calcolo il  $\Delta S^*(25^\circ\text{C}) = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{298} = 51,33 \text{ cal/K mol CH}_4$ ;
- ii) calcolo di calori specifici medi di tutti i composti nell'intervallo di temperatura di interesse e poi calcolo i  $\Delta C_p$  medi entalpici ed entropici (vedi Tabella 1). (Nota, per procedere più rapidamente si possono utilizzare i calori specifici medi riportati in tab. 19 dell'HWR e trascurare la differenza tra media entalpia ed entropica.)
- iii) calcolo  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  e quindi  $\Delta G^*$  alla nuova temperatura T.  
 $\Delta H^*(600^\circ\text{C}) = \Delta H^*(25^\circ\text{C}) + \Delta C_p \times (600 - 25) = 53474 \text{ cal/mol CH}_4$   
 $\Delta S^*(600^\circ\text{C}) = \Delta S^*(25^\circ\text{C}) + \Delta C_p \times \ln\left(\frac{873}{298}\right) = 59,9 \text{ cal/K mol CH}_4$   
 $\Delta G^*(600^\circ\text{C}) = \Delta H^*(600^\circ\text{C}) - 873 \times \Delta S^*(600^\circ\text{C}) = 1167,9 \text{ cal/mol CH}_4$
- iv) adesso abbiamo tutti gli ingredienti per il calcolo della costante termodinamica

$$K(600^\circ\text{C}) = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^*(600^\circ\text{C})}{RT}\right) = \text{Exp}\left(\frac{-1167,9}{1,987 \times 873}\right) = 0,51$$