

Esercitazione su effetti termici delle trasformazioni (2)

1) Calcolare il calore necessario per portare 1 kg di acqua da -18°C a 150°C , per una pressione costante di 1 bar.

Si considerino le seguenti proprietà per l'acqua allo stato solido alla pressione di 1 bar

Temperatura	Densità	Calore specifico
[$^{\circ}\text{C}$]	[kg/m^3]	[$\text{kJ}/\text{kg K}$]
0	916.2	2.050
-5	917.5	2.027
-10	918.9	2.000
-15	919.4	1.972
-20	919.4	1.943

Soluzione

Alla pressione di 1 bar, l'acqua si trova allo stato solido per valori di temperatura inferiori a 0°C , poi allo stato liquido per valori di temperatura superiori a 0°C e inferiori a 100°C e infine allo stato gassoso per valori di temperatura superiori a 100°C .

Passando quindi da -18°C a 150°C occorre considerare il calore necessario a cinque diversi step, e in particolare:

- 1) riscaldamento del ghiaccio da -18°C a 0°C ;
- 2) passaggio di stato solido-liquido a 0°C ;
- 3) riscaldamento dell'acqua liquida da 0°C a 100°C ;
- 4) passaggio di stato liquido-vapore a 100°C ;
- 5) riscaldamento del vapor d'acqua da 0°C a 150°C .

Nei passaggi di stato (step 2 e step 4) occorre considerare i calori latenti (rispettivamente di fusione e di evaporazione), mentre negli step 1), 3) e 5) si può ricorrere alla espressione integrale già vista nella precedente esercitazione.

Per il calcolo del calore necessario per gli step 3) e 5) si fa riferimento a quanto riportato nelle tabelle del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione), dalla tabella C.3 (liquidi) e dalla tabella C.1 (gas) da cui si ricavano i coefficienti A, B, C e D da utilizzare nella formula seguente

$$\frac{\Delta H}{R} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp}{R} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \right) dT = AT_1(\tau - 1) + \frac{B}{2}T_1^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3}T_1^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_1} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

in cui $\tau = \frac{T_2}{T_1}$

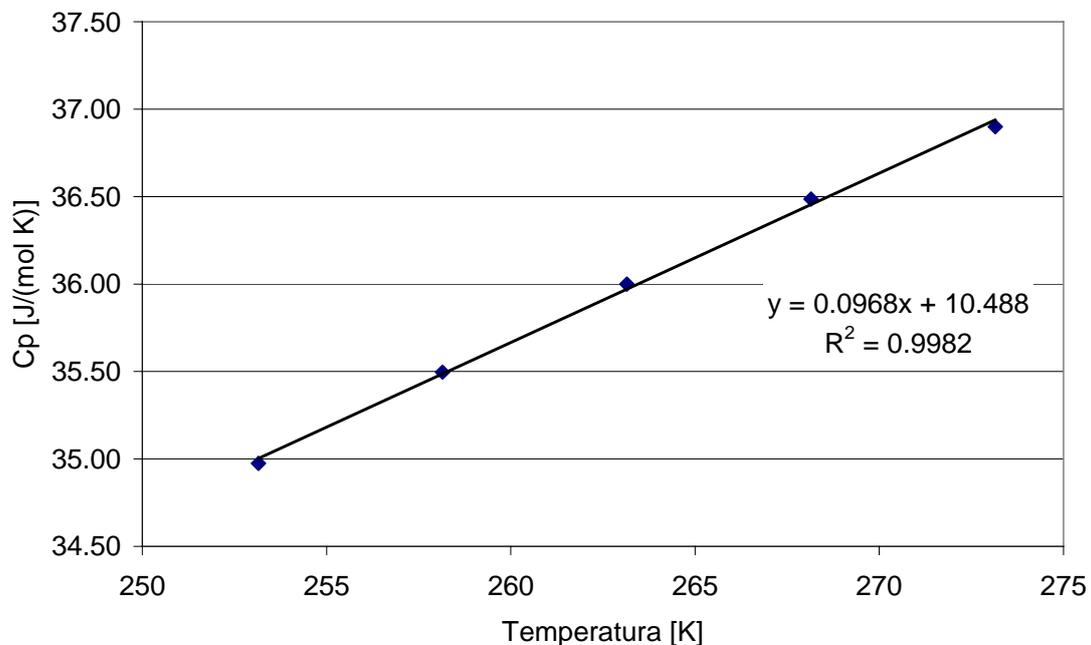
Per acqua in fase liquida, si hanno A=8.712; B=1.250e-3; C=-0.18e-6; D=0.

Per acqua in fase vapore, considerato gas ideale, si hanno A=3.470; B=1.450e-3; C=0; D=0.121e5.

Per il calcolo dello step 1) occorre utilizzare i dati del problema e ricavare una espressione idonea per il calore specifico.

Si può procedere diagrammando il calore specifico (convertendo i grammi in moli) in funzione della temperatura, espressa in gradi Kelvin.

Si ottiene il seguente diagramma, con relativa interpolazione lineare dei dati



Quindi è possibile esprimere il calore specifico del ghiaccio come una funzione lineare $a + b T$, in cui $a = 10.488 \text{ J/(mol K)}$ e $b = 0.0968 \text{ J/mol}$.

Integrando si ottiene $q_1=649.39$ J/mol, che moltiplicato per le moli corrispondenti a 1 kg di acqua consente di calcolare il calore necessario allo step 1) come $Q_1 = q_1 * 1000/18 = 36.1$ kJ.

Il calore necessario allo step 2) è il calore latente di fusione (333 J/g) per la massa totale, quindi $Q_2=333$ kJ.

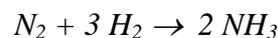
Per lo step 3) si applica quanto visto nella precedente esercitazione e si ricava $Q_3 = 420.2$ kJ.

Per lo step 4) occorre il calore latente di evaporazione (2256.9 J/g) per la massa totale, quindi $Q_4=2256.9$ kJ.

Infine, per lo step 5) si applica ancora una volta quanto visto nella precedente esercitazione e si ricava $Q_5 = 95.2$ kJ.

La somma dei vari contributi fornisce il calore totale necessario a passare da -18°C a 150°C .

2) *Calcolare il calore scambiato in un reattore in cui avviene produzione di ammoniaca secondo la reazione*



quando i reagenti entrano, in rapporto stechiometrico, nel reattore a 200°C ed i prodotti escono a 300°C . Si consideri conversione completa.

Soluzione

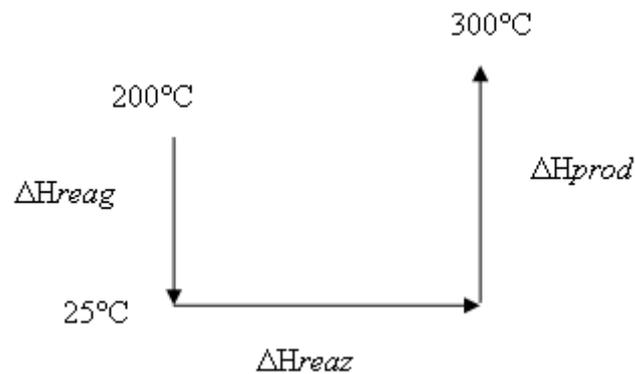
Attraverso i calori di formazione riportati in tabella C.4 sul testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7ma edizione, è possibile valutare il calore di reazione alla temperatura di riferimento di 298.15 K.

Per una mole di ammoniaca si ricava una entalpia di formazione di -46110 J.

Per la reazione in esame quindi si ha il calore di reazione pari a

$$\Delta H_{298.15}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,298.15}^0 = 2 \cdot (-46110) = -92220 \text{ J}$$

Noto il calore di reazione, il calcolo del calore scambiato, che è pari alla variazione totale di entalpia, può essere effettuato secondo il seguente percorso



Si riassumono tutti i dati utili in una tabella:

specie	IN	OUT	[J/mol] $\Delta H_{f, 298.15}^0$	coefficienti per il calcolo dei Cp			
				A	B	C	D
N ₂	1	0	0	3.280	0.593e-3	0	0.040e5
H ₂	3	0	0	3.249	0.422e-3	0	0.083e5
NH ₃	0	2	-46110	3.758	3.020e-3	0	-0.186e5

Per ogni parte del percorso, e per ogni mole di ciascuna specie coinvolta, si ha

$$\frac{\Delta H}{R} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{R} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(A + BT + \frac{D}{T^2} \right) dT = AT_1(\tau - 1) + \frac{B}{2}T_1^2(\tau^2 - 1) + \frac{D}{T_1} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

in cui $\tau = \frac{T_2}{T_1}$ ed essendo nulli tutti i coefficienti C.

Per i reagenti, $T_2 = 298.15$ K e $T_1 = 473.15$ K; per i prodotti $T_2=573.15$ K e $T_1=298.15$ K.

Si ricavano i seguenti risultati

$$\Delta H_{reag} = (-619 - 1822)R = -20300 \text{ J}$$

$$\Delta H_{prod} = 21900 \text{ J}$$

Quindi, il calore scambiato è dato da

$$Q = \Delta H = \Delta H_{reag} + \Delta H_{reaz} + \Delta H_{prod} = -20300 - 92220 + 21900 = -90620 \text{ J}$$