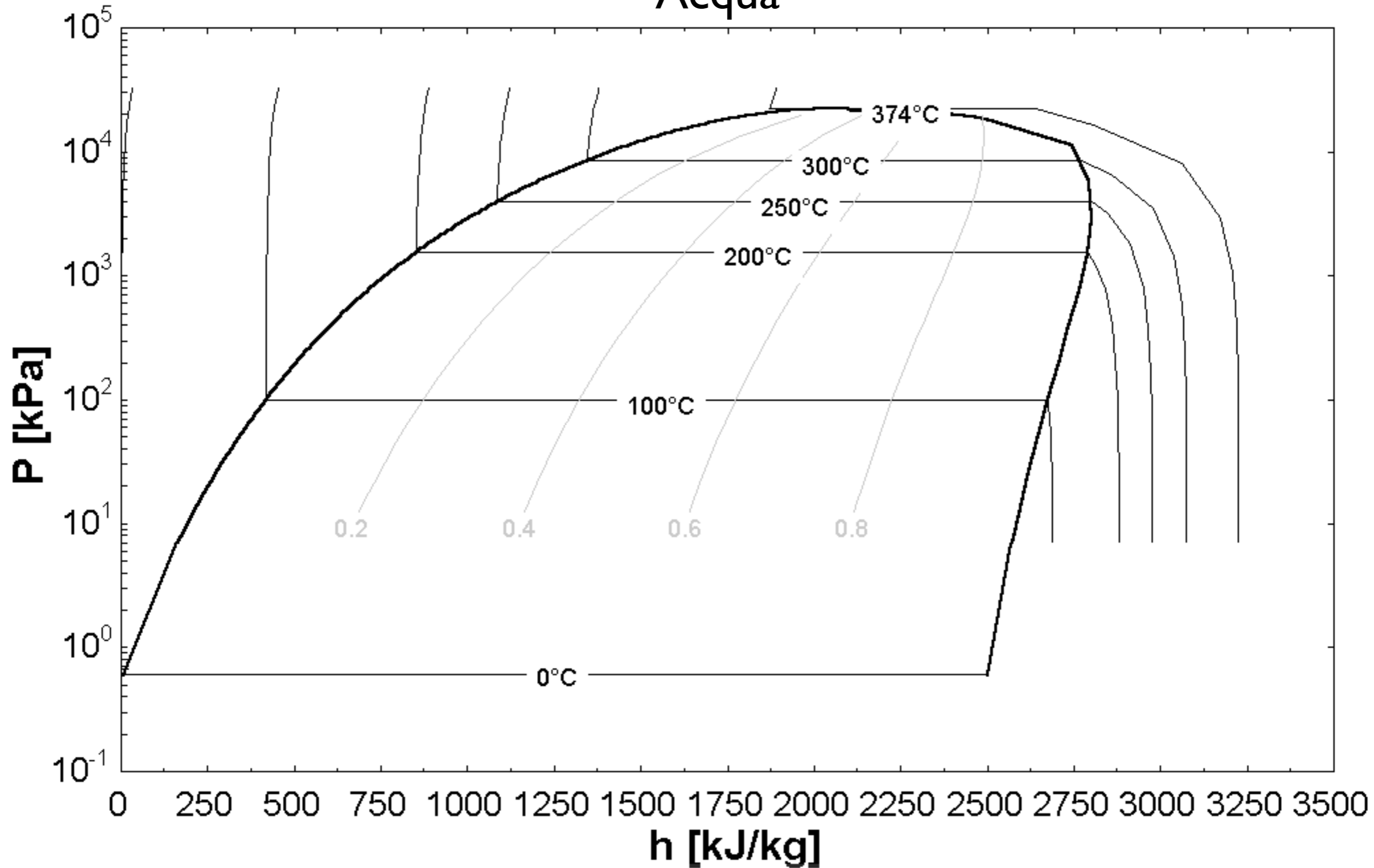


Effetti termici nelle trasformazioni

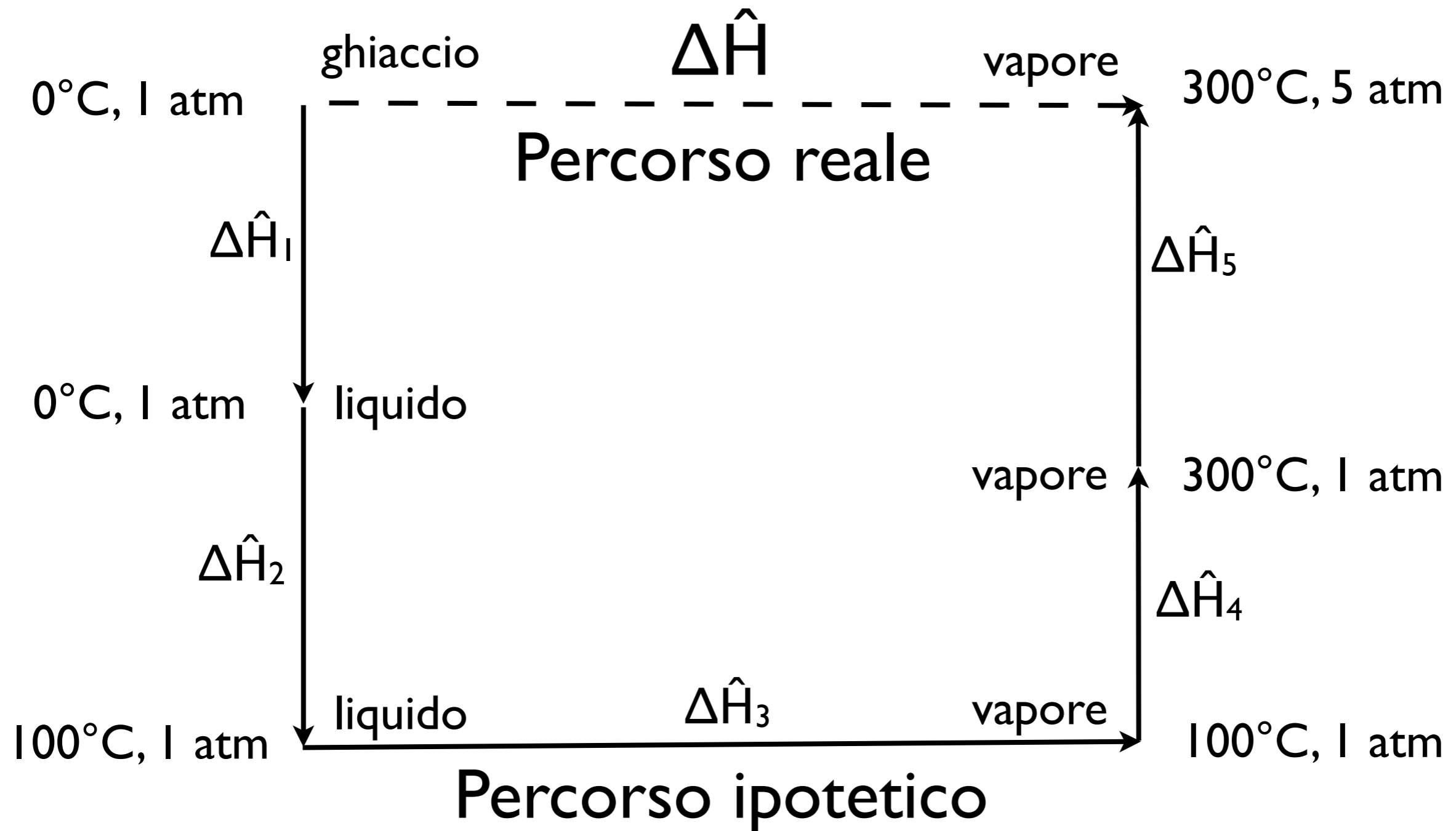
Principi di Ingegneria Chimica Ambientale

il diagramma P-H

Acqua



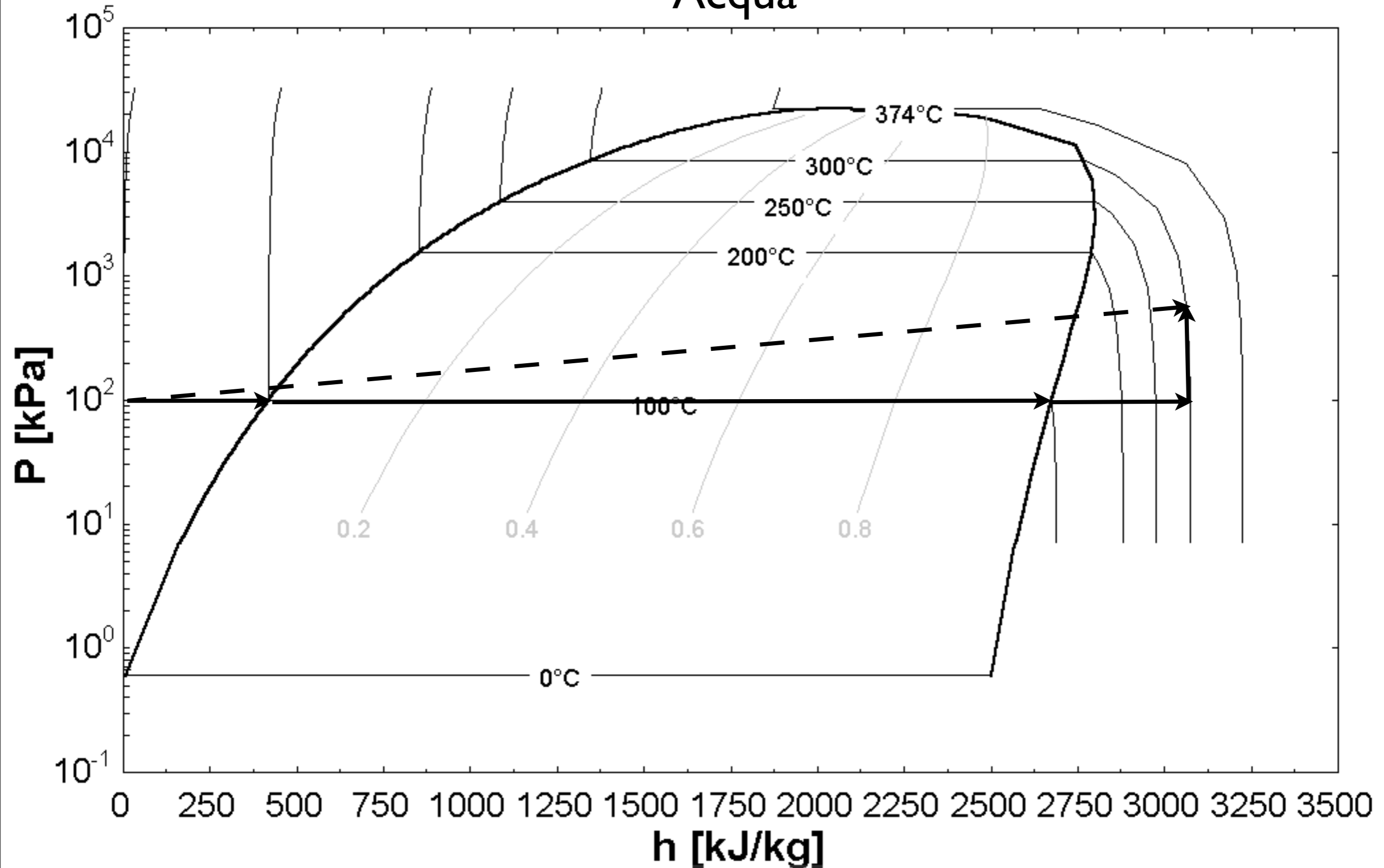
L'entalpia come funzione di stato



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

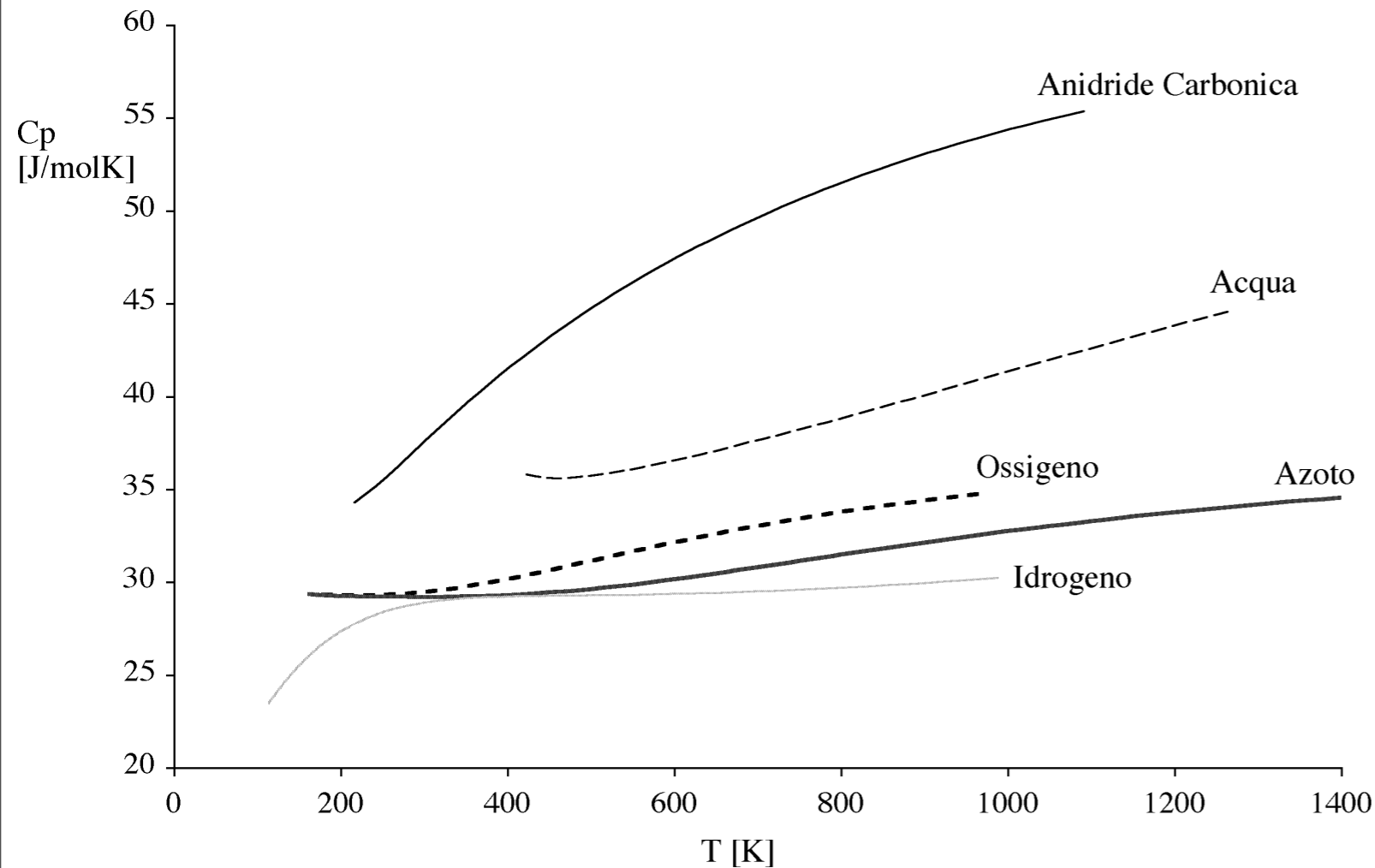
La somministrazione di calore ad una specie chimica pura causa un aumento di temperatura. Questa quantità di calore prende il nome di **calore sensibile**

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:

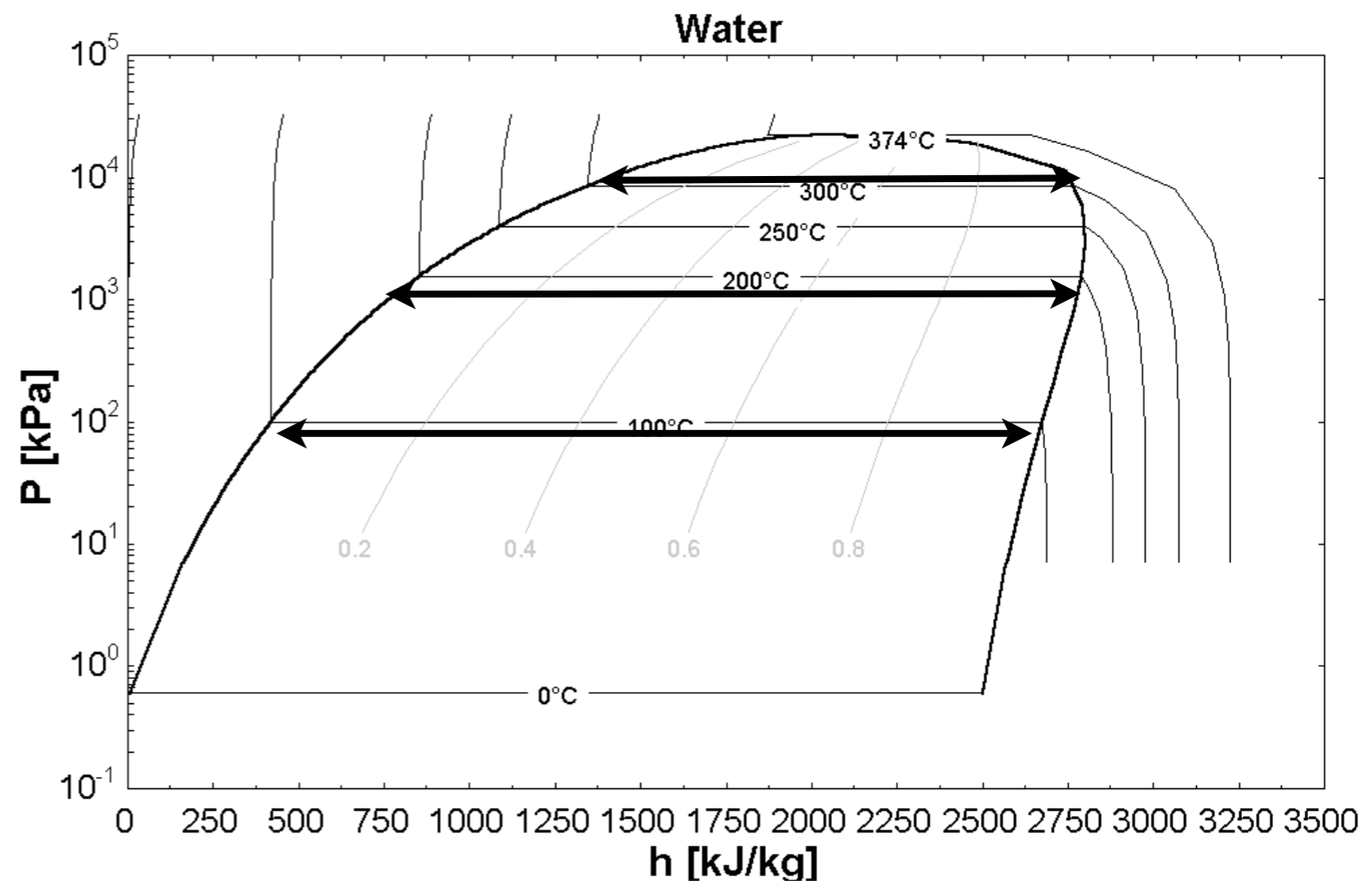
$$Q = \Delta H = M\lambda$$

dove λ 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 λ è il calore latente associato alla trasformazione e ΔV 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

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

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

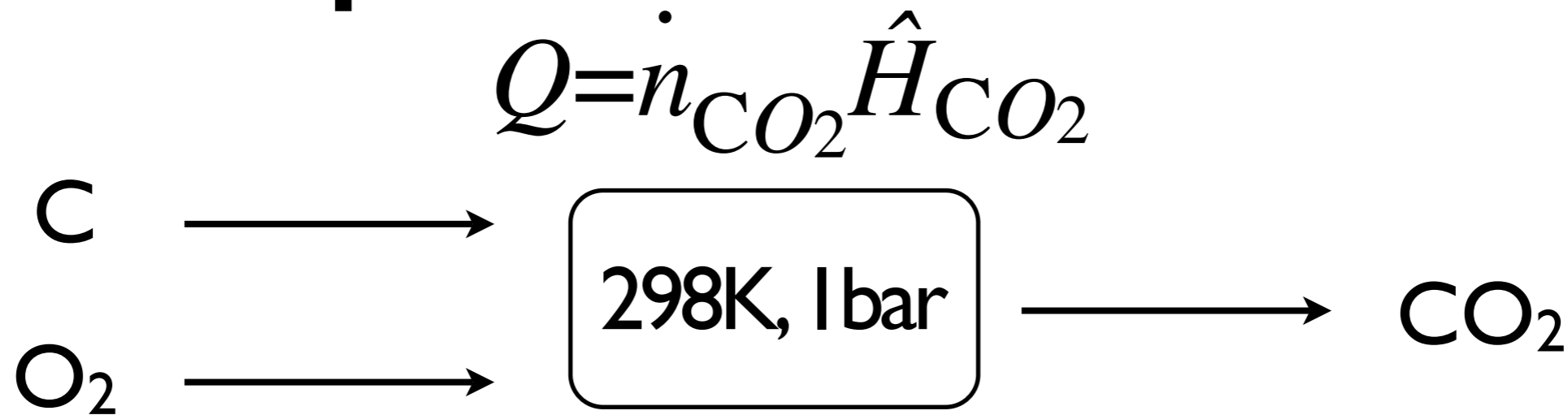


L'entalpia (molare) assoluta \hat{H} non è definita. Tuttavia per convenienza si definisce uno **stato di riferimento** per ogni materiale.

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 CO₂) 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

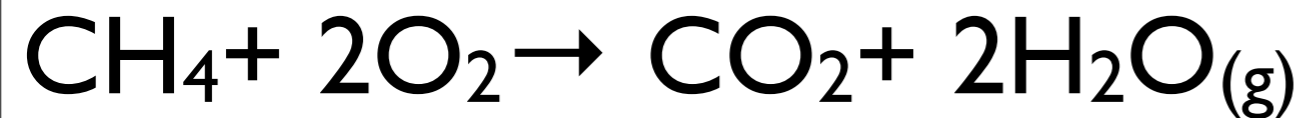
Es. Combustione del Metano



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



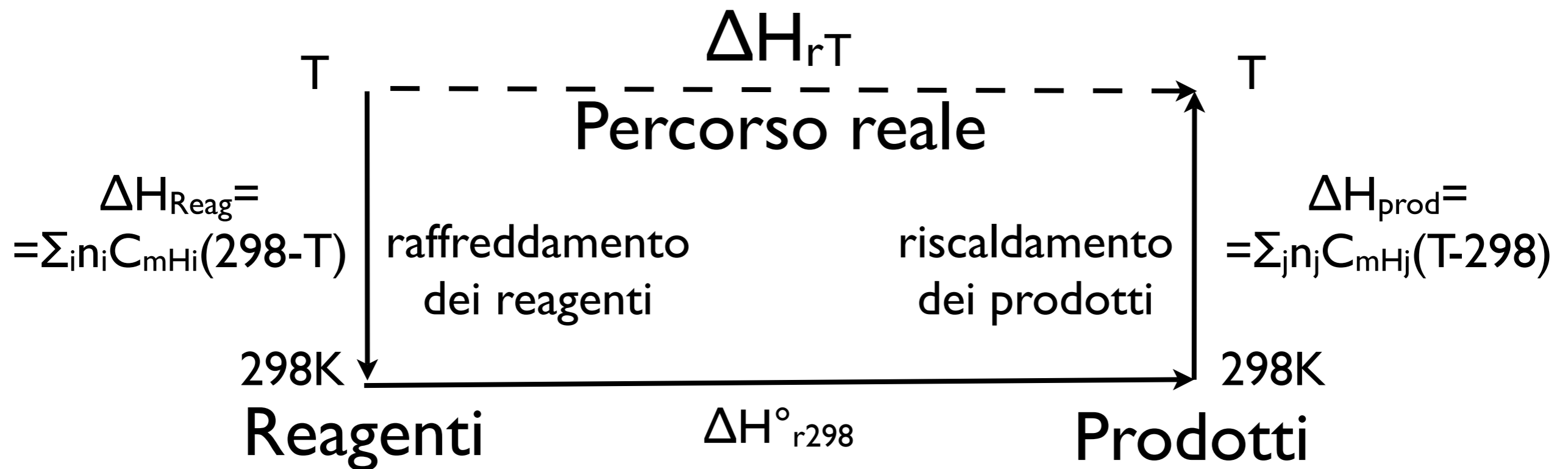
Si può scrivere come la somma di altre tre equazioni



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

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:



$$\Delta H_{rT} = \Delta H^{\circ}_{r298} + \left(\sum_{\text{Prodotti}} n_j C_{mHj} - \sum_{\text{Reagenti}} n_i C_{mHi} \right) (T - 298)$$