



## **Centro Stampa**

**ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

**N°1337/2**

**TERMODINAMICA PER L'INGEGNERIA CHIMICA  
TEORIA ESERCIZI**

**DI VELARDI ALESSIA**

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \tilde{\mu}_i dn_i$$

quest'equazione si può scrivere per ogni fase.

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \underbrace{\sum_i \tilde{\mu}_i^\alpha dn_i}_{\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha}$$

equilibrio di fase:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$

equilibrio di reazione:  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$

se  $\nu_i$  è potenziale elettrico

fase  $\tilde{\mu}_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta + z_i F \phi^\beta$

se  $z_i = 0$   
 $\phi^\alpha = \phi^\beta$  }  $\rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

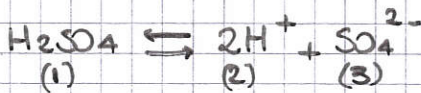
se le specie sono neutre o se non vi è un salto di potenziale elettrico

$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha)$  equazione generica

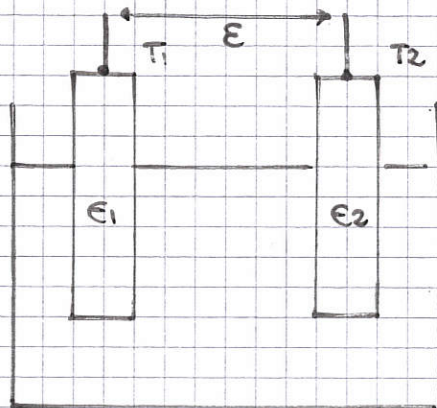
reazione  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$

Supponiamo che tutte le specie siano contenute nella stessa fase. Di conseguenza, il potenziale è unico per tutte le specie.

$$\sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F \phi) = \sum_i \nu_i \mu_i + F \phi \underbrace{\sum_i \nu_i z_i}_{=0} = 0 \rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$



$$\nu_1 z_1 + \nu_2 z_2 + \nu_3 z_3 = -1 \times 0 + 2 \times 1 + 1 \times (-2) = 0$$



cella galvanica: viene inserita una corrente per far avvenire una reazione spontanea

cella elettrochimica: la corrente scatena una reazione non spontanea

$E$ , forza elettromotrice (di una cella galvanica): tensione misurata fra i due elettrodi a vuoto

$T_1$	$E_1$	$E_2$	$T_2$
Cu	Ag	Zn	Cu

l'unica specie che può raggiungere l'equilibrio è l'elettrone.

$$\tilde{\mu}_e(T_1) = \tilde{\mu}_e(E_1) = \tilde{\mu}_e(E_2) = \tilde{\mu}_e(T_2)$$

$$\mu_e(T_1) = \mu_e(T_2)$$

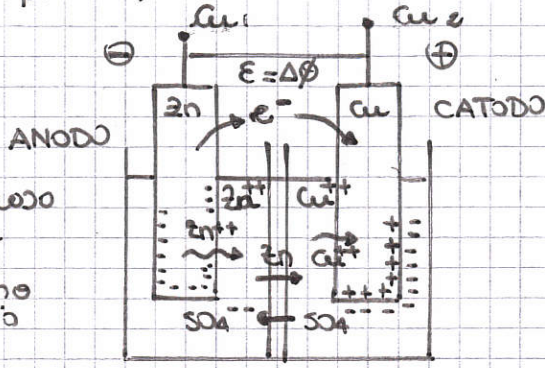
$$\mu_e(T_1) + z_e F \phi(T_1) = \mu_e(T_2) + z_e F \phi(T_2)$$

i pezzi di rame hanno le stesse proprietà. Se pongo lo stesso materiale alla fine del sistema, il salto non si verifica e il sistema non funziona.

$$\mu_{e}(T_1) \neq \mu_{e}(T_2)$$

pila Daniel

senza detto poroso non ci sarebbe bisogno di un circuito esterno per il passaggio di elettroni



$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 =$$

$$0 < = \phi(Cu) - \phi(H_2O, Cu^{++}) +$$

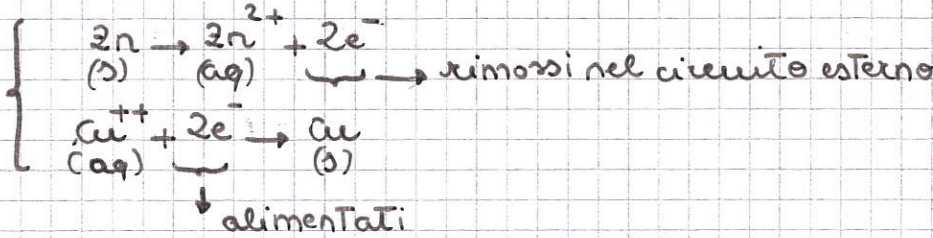
$$0 \approx + \phi(H_2O, Cu^{++}) - \phi(H_2O, Zn^{++}) +$$

$$0 < + \phi(H_2O, Zn^{++}) - \phi(Zn) +$$

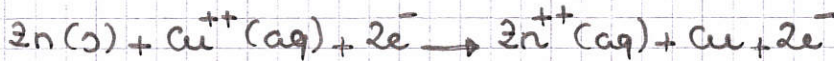
$$0 < + \phi(Zn) - \phi(Cu)$$

la differenza di potenziale è positiva ( $\phi_2 > \phi_1$ )

gli elettroni hanno una maggiore affinità per il rame  $\rightarrow \phi(Cu) < \phi(Zn)$   
 Se chiudiamo il circuito avviene un flusso di elettroni dal terminale 1 a 2.

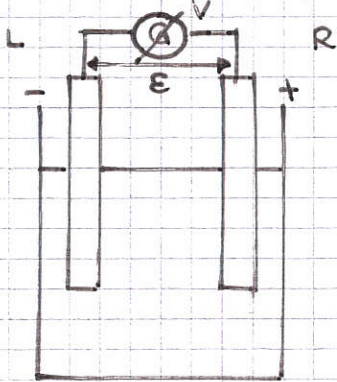


avvengono, quindi, un'ossidazione al polo NEGATIVO e una riduzione al polo POSITIVO.



questa è la reazione che crea la corrente

alcuni ioni zinco diffondono nell'altro compartimento per bilanciare la carica. lo stesso fanno gli ioni solfato.

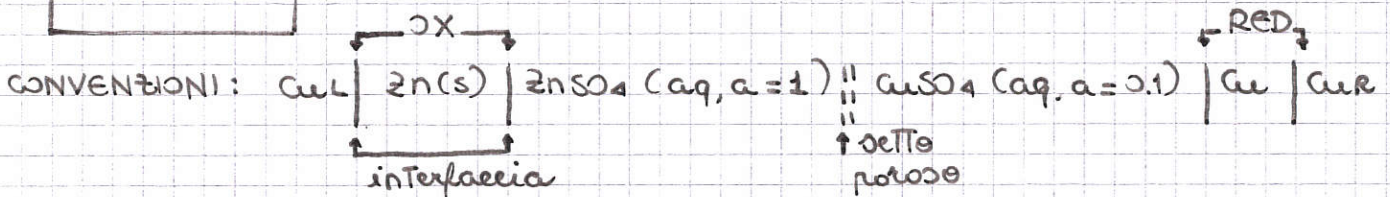


$V = E \rightarrow$  corrente nulla

$V > E \rightarrow$  corrente si sposta verso il catodo

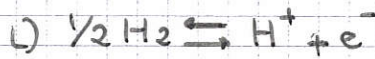
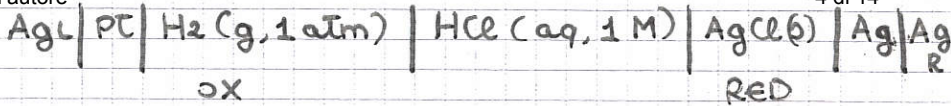
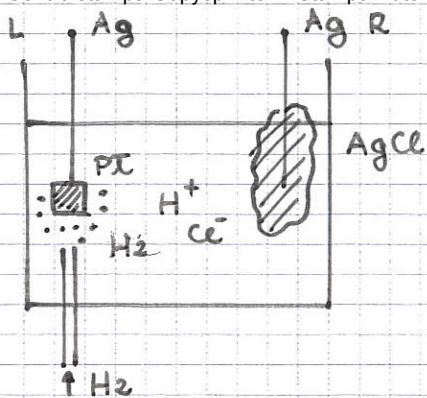
$V < E \rightarrow$  corrente si sposta verso l'anodo

Perindi la cella può funzionare sia come cella galvanica che elettrochimica.



$$E = \phi_R - \phi_L \approx 1.1 V$$





$E = \phi_R - \phi_L$



$\phi_R > \phi_L$  la reazione avviene come scritto



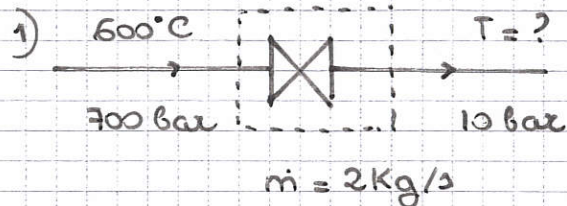
ESERCIZI

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

sistema stazionario e adiabatico

$\dot{m}_u = \dot{m}_e = \dot{m}$

$\dot{m}(\hat{H}_e - \hat{H}_u) = 0 \rightarrow \hat{H}_e = \hat{H}_u$

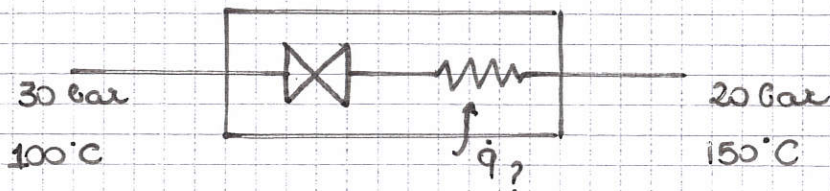


$T_e = 600^\circ\text{C}$   
 $p_e = 700 \text{ bar}$  }  $\Rightarrow \hat{H}_e = 3070 \text{ KJ/Kg}$

$p_u = 10 \text{ bar}$   
 $\hat{H}_u = 3070 \text{ KJ/Kg}$  }  $\rightarrow T_u = 310^\circ\text{C}$

2) etilene 2 mol/s

stazionario  $\rightarrow \dot{n}_e = \dot{n}_u = \dot{n}$



$\dot{q} = \dot{n}_u \tilde{H}_u - \dot{n}_e \tilde{H}_e$

$\dot{q} = \dot{n}(\tilde{H}_u - \tilde{H}_e) = 1663.6 \text{ cal/s}$

etilene non ideale  $\rightarrow$  funzioni di scostamento

$\tilde{H}_u - \tilde{H}_e = (\tilde{H}_u - \tilde{H}_u^{\text{ig}}) +$  ① -70.6 cal/mol  
 $+ (\tilde{H}_u^{\text{ig}} - \tilde{H}_e^{\text{ig}}) +$  ② 718.8 cal/mol  
 $+ (\tilde{H}_e^{\text{ig}} - \tilde{H}_e) =$  ③ 18.36 cal/mol

2)  $\tilde{H}_u^{\text{ig}} - \tilde{H}_e^{\text{ig}} = \int_{T_e}^{T_u} c_p^*(T) dT = \int_{373}^{423} (0.944 + 3.375 \times 10^{-2} T) dT = 718.8 \text{ cal/mol}$

1) condizioni uscita

$T_{e,u} = \frac{423}{282.4} = 1.50$   
 $p_{e,u} = \frac{20}{57.36} = 0.4$  }  $\frac{\tilde{H}_u^{\text{ig}} - \tilde{H}_u}{T_e} = 0.25$

$\tilde{H}_u - \tilde{H}_u^{\text{ig}} = -70.6 \text{ cal/mol}$

$$T_{a,e} = \frac{373}{282.4} = 1.32$$

$$p_{a,e} = \frac{30}{50.36} = 0.6$$

$$\left. \begin{array}{l} T_{a,e} = 1.32 \\ p_{a,e} = 0.6 \end{array} \right\} \frac{\tilde{H}_e(\text{ig}) - \tilde{H}_e}{T_c} = 0.65 \rightarrow \tilde{H}_e - \tilde{H}_{ig} = 18.36 \text{ cal/mol}$$

ESERCITAZIONE 10

2) NaCl 0.1 molale

T = 25°C

p = 1 atm

$$C_p = n_A \bar{C}_{pA} + n_B \bar{C}_{pB}$$

$$\bar{C}_{pA} = 17.992 \text{ cal/molK}$$

$$\bar{C}_{pB} = -17 \text{ cal/molK}$$

A, H<sub>2</sub>O

B, NaCl

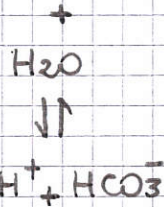
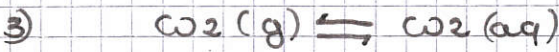
$$\left\{ \begin{array}{l} m = 1000 \text{ g} = n_A M_A + n_B M_B \\ m_B = 0.1 \frac{\text{moli}}{\text{kg}} = 0.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = \frac{n_B}{n_A M_A} \end{array} \right.$$

$$m_B = 0.1 \frac{\text{moli}}{\text{kg}} = 0.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = \frac{n_B}{n_A M_A}$$

$$n_A = 55.23 \text{ moli}$$

$$n_B = 0.0994 \text{ moli}$$

$$C_p = 992 \text{ cal/K}$$



CO<sub>2</sub> al 4% molale

T = 20°C p = 1 atm

$$K_{d1} = 4.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 998 \text{ g/L}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.02 \text{ g/mol}$$

$$K_{\text{CO}_2} = 1.42 \times 10^3 \text{ atm}$$

legge di Henry:  $p_{\text{CO}_2} = K_H c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} p = 0.04 \cdot 1 = 0.04 \text{ atm}$$

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{K} = \frac{0.04}{1.42 \times 10^3} = 2.82 \times 10^{-5}$$

$$K^{\circ} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}$$

Per il solvente  $\rightarrow a_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}}$

Per i soluti  $\rightarrow a_i = \gamma_i c_i / c_0$

sistema diluito  $\rightarrow$  soluzione ideale  $\begin{array}{l} \gamma_i \rightarrow 1 \\ \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1 \end{array}$   $n_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$

$$K^{\circ} = \frac{c_{\text{H}^+}/c_0 \cdot c_{\text{HCO}_3^-}/c_0}{n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_0}} = \frac{c_{\text{H}^+}/c_0 \cdot c_{\text{HCO}_3^-}/c_0}{\frac{c_{\text{CO}_2}}{c_0}} =$$

$$K_{d1} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}} \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCO}_3^-}$$

$$c_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} C_{\text{TOT}}$$

$$C_{\text{TOT}} \sim c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ sistema diluito}$$

$$c_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.57 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$