



Scuola  
SSD  
Laurea Magistrale  
Codice  
CFU

Ingegneria e Architettura  
ING-IND/27  
Ingegneria Energetica  
34609  
6 (60 h)

# TECNOLOGIE SOSTENIBILI PER LE RISORSE ENERGETICHE

## 1. INTRODUZIONE E PREMESSE

**PROF. ERNESTO SALZANO**  
**ernesto.salzano@unibo.it**



## Prof. Ernesto Salzano

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM)

Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

Via U. Terracini 28, 40131 Bologna

Email: [ernesto.salzano@unibo.it](mailto:ernesto.salzano@unibo.it)

Tel: +39 0512090255

Web: <https://www.unibo.it/sitoweb/ernesto.salzano>

Stanza. 3-071

Il docente è sempre disponibile per chiarimenti dopo la lezione e in altri giorni al DICAM, Via Terracini 28, Il piano, previo appuntamento via email o telefonico.

Per sviluppo sostenibile si intende uno sviluppo in grado di assicurare «il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri»

*World Commission on Environment and Development – Rapporto Bruntland (1987)*

Lo sviluppo sostenibile nasce dall' integrazione di tre dimensioni strettamente collegate:

- economia (modelli di produzione e consumo...)
- società (sicurezza, diritti e libertà fondamentali, diversità culturali...)
- ambiente (protezione e gestione delle risorse naturali...)

*World Summit on Sustainable Development (WSSD) - Johannesburg (2002)*

Il concetto di sviluppo sostenibile si sostanzia in un principio etico e politico, che implica che le dinamiche economiche e sociali delle moderne economie siano compatibili con il miglioramento delle condizioni di vita e la capacità delle risorse naturali di riprodursi in maniera indefinita

**In ambito industriale** ciò implica:

- ❑ Sostanziale interdipendenza tra **politica industriale e politica ambientale**, per accompagnare ai tradizionali compiti di controllo e prevenzione, quelli di promozione e assistenza all'attività industriale
- ❑ La realizzazione di nuovi impianti o *rilancio* dei siti esistenti **nel pieno rispetto della sicurezza e della protezione ambientale**
- ❑ La massima **efficienza** e la più alta **qualità** dei processi di produzione dei prodotti e dei servizi, ottenute con **tecnologie avanzate, nuovi materiali e sistemi innovativi**, sviluppati in un'ottica crescente di compatibilità con la sicurezza e la salvaguardia dell'ambiente

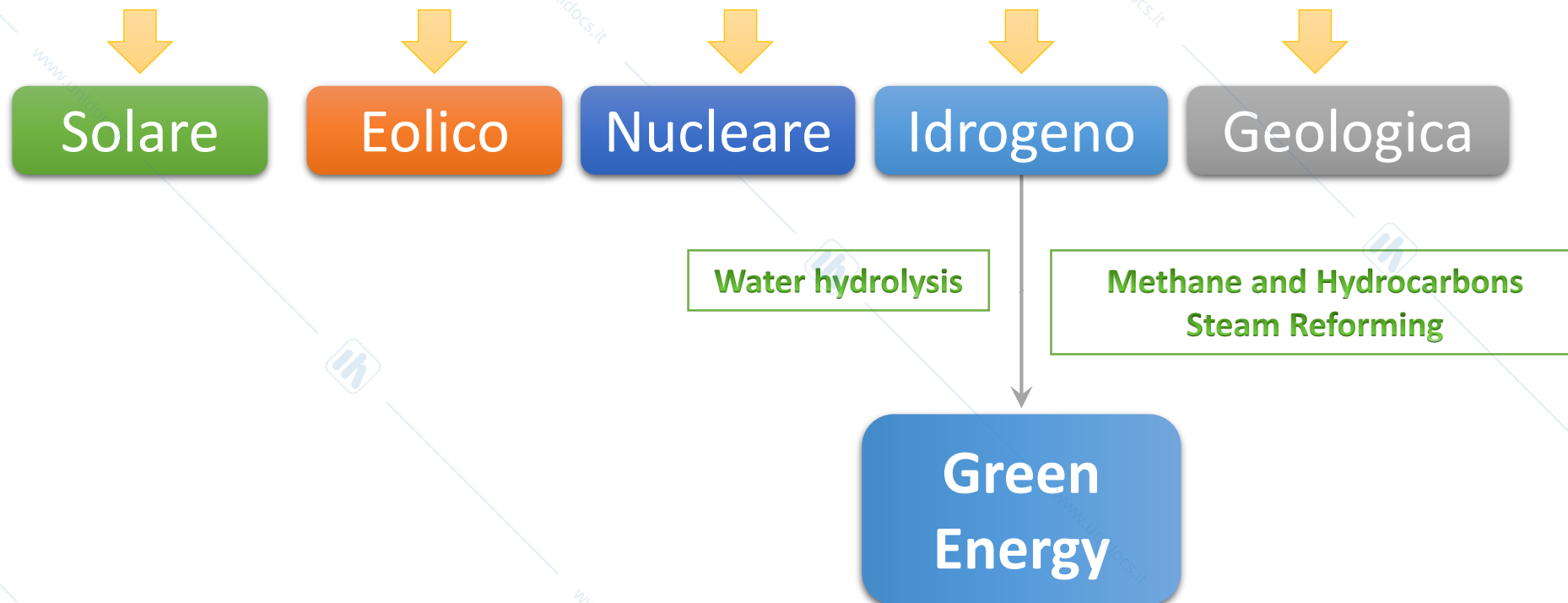
Le **Tecnologie Sostenibili per lo Sfruttamento delle Risorse Energetiche** fanno riferimento alla capacità di produrre energia in modo efficiente, con **basso impatto ambientale** e **in condizioni di sicurezza**, sia con metodi tradizionali che utilizzando sistemi innovativi, tenendo conto della **sostenibilità economica**

Il corso è diviso in due moduli

1. Modulo 1: Tecnologia ambientali: assorbitori, filtri, cicloni

**Studio, progettazione e verifica delle condizioni operative dei sistemi di abbattimento di solidi e gas effluenti dei sistemi di produzione energetica e più in generale dei processi produttivi.**

# FONTI ENERGETICHE ALTERNATIVE



**Modulo 2: Idrogeno: produzione, stoccaggio, utilizzi, sicurezza - Nella seconda parte del corso si approfondiranno i temi della produzione, stoccaggio e utilizzo dell'idrogeno ai fini della produzione energetica, nell'ottica di una futura produzione energetica «zero-emission»**

## Premesse

1. Le variabili di composizione e gli equilibri chimico-fisici

## Processi di interesse che coinvolgono le separazioni di componenti inquinanti

1. Introduzione ai Processi di Separazione
2. Separazione per Assorbimento con Colonne a Piatti
3. Separazione per Assorbimento con Colonne a Riempimento
4. Separazione con Cicloni e Camere di Abbattimento
5. Separazione con Filtri

## Idrogeno

1. Produzione dell'idrogeno: steam reforming, elettrolisi dell'acqua
2. Sistemi di stoccaggio di idrogeno
3. Sicurezza dell'idrogeno
4. Fuel cells

Esame scritto

Esame Orale

La verifica dell'apprendimento consiste in:

1. Un elaborato scritto sui metodi di separazione, con **IDONEITÀ (ANCHE PARZIALE)**
2. Un colloquio **ORALE** sugli aspetti teorici dell'insegnamento

**Durata dell'esame scritto: 2 ore**

**In caso di non-idoneità: è sempre possibile ripetere l'esame all'appello successivo**

**Le date degli appelli d'esame – scritto - sono già fissate?**

- Il I° appello seguirà immediatamente la data di fine corso (inizio giugno 2020)
- Il II° appello sarà pubblicato a inizio luglio 2020

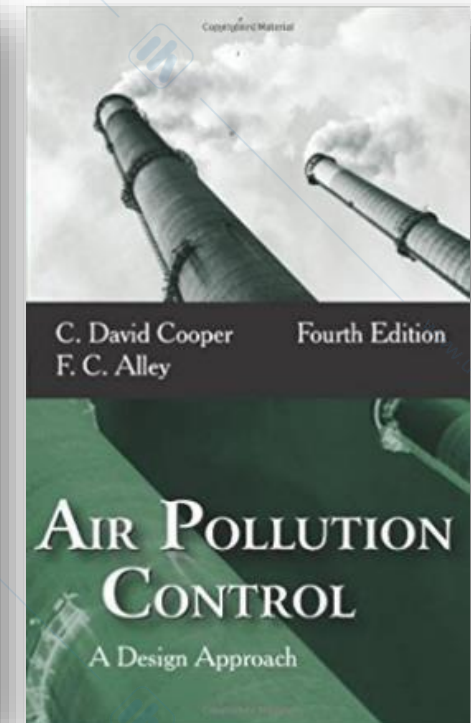
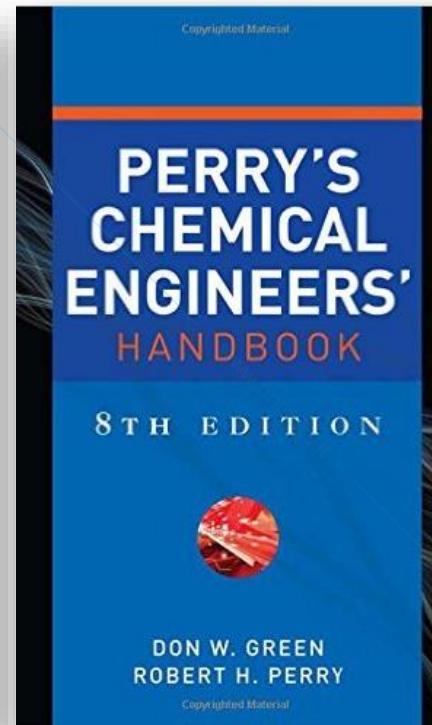
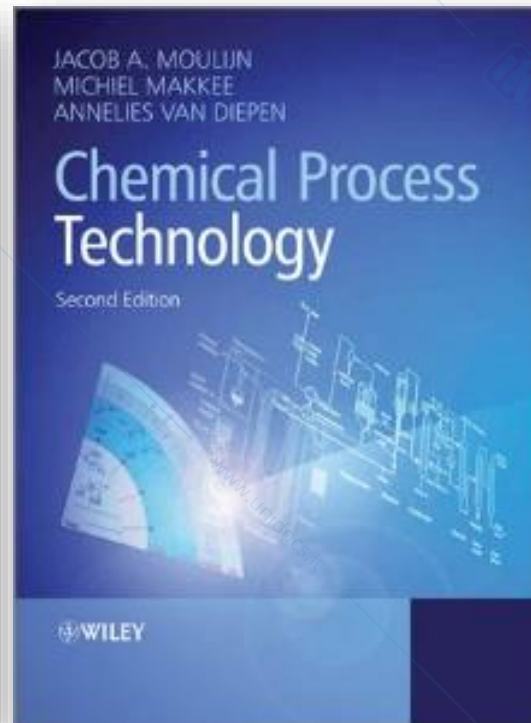
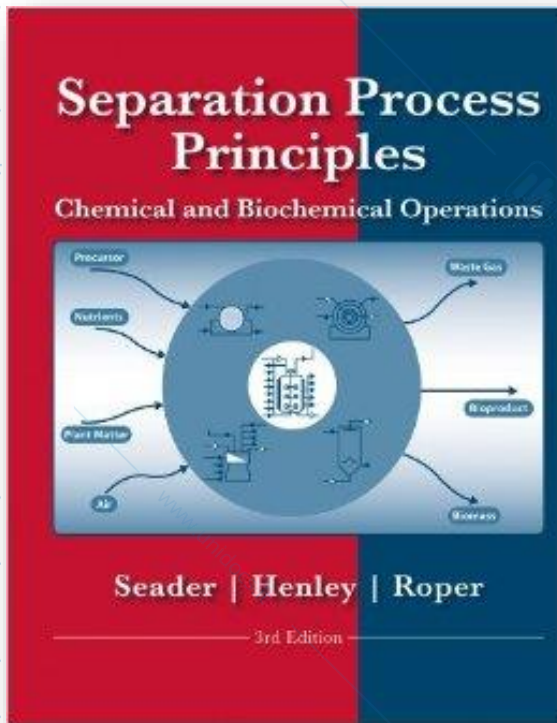
Gli appelli successivi sono previsti in autunno. Il superamento dello scritto è valido per 1 anno.

**Le date degli appelli orali sono previste la settimana successiva alla data dello scritto**

**Vincoli: NON E' POSSIBILE ISCRIVERSI A DUE O PIU' APPELLI ALLO STESSO TEMPO**

- Le date degli appelli potranno essere modificate in relazione a particolari necessità, anche in relazione alla disponibilità delle aule.

- ❑ J.D. Seader, E.J. Henley, D. K.Roper, “ *Separation Process Principles* “, 2013
- ❑ J.A. Moulijn, M. Makkee, A. Van Diepen , “ *Chemical Process Technology* “, 2001
- ❑ R.H. Perry, D.W. Green, “ *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook* “, 7th Ed, 2007
- ❑ Cooper C.D., Alley F.C., " *Air Pollution - A design approach*“, PWS Publishers (Boston), 2010



## La termochimica dei processi industriali Definizioni e introduzione ai parametri di processo

### Sistema termodinamico

Una qualsiasi porzione di materia, contenuta in una regione dello spazio, che viene studiato dal punto di vista termodinamico, ossia attraverso l'uso di variabili macroscopiche o termodinamiche

### Variabili termodinamiche

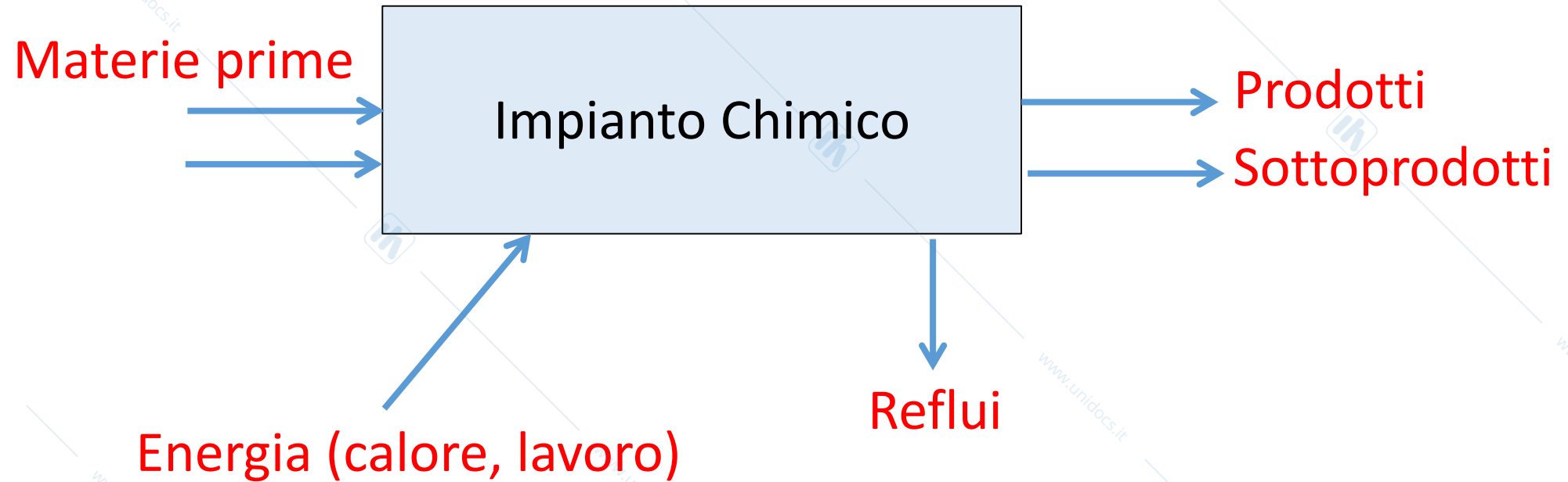
Si utilizzano per definire lo stato del sistema sono ad esempio la temperatura, pressione, composizione, viscosità, indice di rifrazione, e altre.

### Impianto

Sistema termodinamico aperto agli scambi di materia ed energia

# Le variabili di composizione e gli equilibri chimico-fisici

Un **impianto chimico o di processo** è un sistema, anche molto complesso, in cui si realizza la trasformazione delle materie prime in prodotti



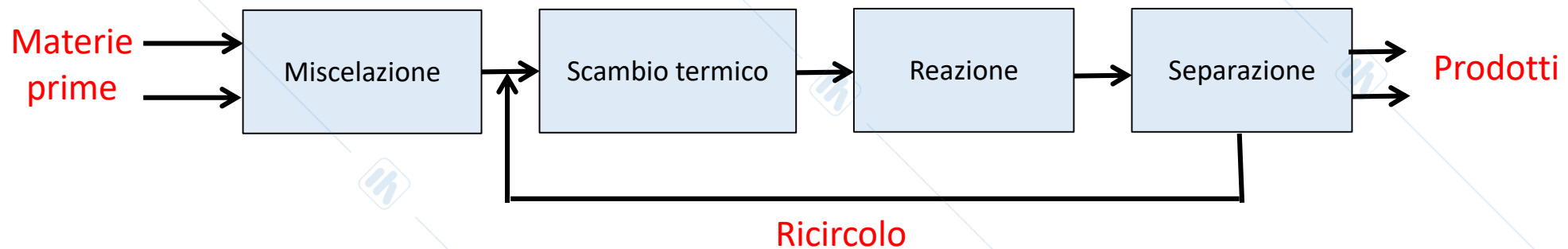
Nello specifico, un impianto è costituito da una serie di **apparecchiature** in cui si ottengono **trasformazioni**

Possono essere presenti:

- Reattori
- Colonne di distillazione
- Scambiatori di calore
- Turbine
- Pompe
- Compressori
- Colonne di assorbimento/stripping
- Estrattori solido-liquido
- ...

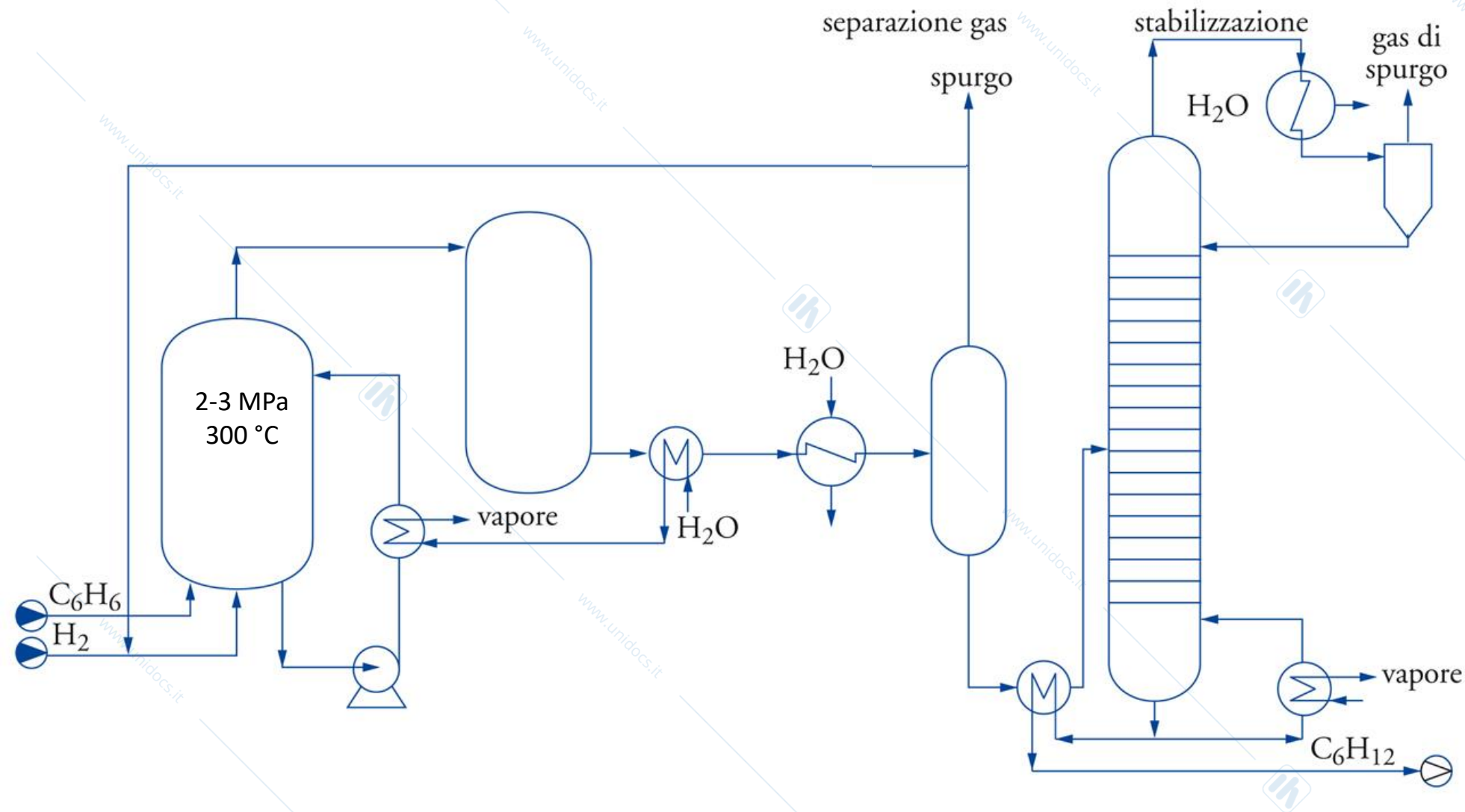
Ogni apparecchiatura può essere anch'essa schematizzata come un sistema in cui entrano/escono sostanze che subiscono trasformazioni ed entrano/escono flussi di energia.

In generale, l'impianto può essere schematizzato come una successione di operazioni, secondo il cosiddetto **"schema a blocchi"**



Rappresentazioni più dettagliate di un impianto sono :

- ❑ Lo **"Schema di processo" o Schema di flusso (PFD, Process Flow Diagram)**, che riporta le apparecchiature e le correnti principali
- ❑ Lo **"Schema tecnologico completo" o Schema di marcia (P&I, Process and Instrumentation diagram)** che riporta anche il sistema di controllo, valvole e correnti secondarie, quali linee di servizio di vapore e di acqua di raffreddamento.



Schema di flusso: Idrogenazione del benzene a doppio stadio

## LE VARIABILI DI INTERESSE: FRAZIONE IN MASSA E IN MOLLI

### **Frazione di massa o ponderale**

Simbolo:  $\omega_i$

Definizione:  $\omega_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$

Proprietà:  $\sum_i \omega_i = 1$

### **Frazione molare**

Simbolo:  $x_i$  fase generica o fase condensata (contrapposta ad una gassosa)  
 $y_i$  fase gassosa

Definizione:  $x_i = \frac{n_i}{n}$  ;  $y_i = \frac{n_i}{n}$

Proprietà:  $\sum_i x_i = 1$   
 $\sum_i y_i = 1$

## LE VARIABILI DI INTERESSE: RAPPORTO MOLARE

Miscela costituita da numero di moli  $n_a$  di un componente  $A$  e da un numero di moli  $n_{in}$  di **componenti inerti (solvente)** si definisce il rapporto molare come:

Simbolo:  $X_a$  fase generica o condensata (contrapposta ad una gassosa)  
 $Y_a$  fase gassosa

Definizione:  $X_a = \frac{n_a}{n_{in}}$  in fase liquida

$Y_a = \frac{n_a}{n_{in}}$  in fase gas

Per miscele molto diluite,  $n_a \ll n_i$  e vale:

$$X_a = x_a$$

$$Y_a = y_a$$

## RAPPORTO DI MASSA O PONDERALE

Simbolo:  $\Omega_a$

Definizione:  $\Omega_a = \frac{m_a}{m_{in}}$

Proprietà:  $\Omega_a > \omega_a \quad (m_{in} < m_{tot})$

$\Omega_a \approx \omega_a$  per  $\Omega_a \ll 1$

La relazione tra  $x$  e  $X$  (e tra  $y$  e  $Y$ ):

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j \neq i} n_j} = \frac{n_{tot} \cdot x_i}{n_{tot} \cdot \sum_{j \neq i} x_j}$$

$$X_i = \frac{x_i}{1 - x_i}$$

$$x_i = X_i(1 - x_i) = X_i - x_i X_i$$
$$x_i(1 + X_i) = X_i$$

Da cui:

$$x_i = \frac{X_i}{1 + X_i}$$

## LE VARIABILI DI INTERESSE: FRAZIONE VOLUMETRICA

Simbolo:  $\Phi_i$

Definizione:  $\Phi_i = \frac{V_i}{V}$

Proprietà:  $\sum_i \Phi_i = 1$

$$\Phi_i = y_i$$

per miscele di gas perfetti

## CONCENTRAZIONI

Sono date dal rapporto fra quantità del componente e volume della fase, quindi sono grandezze dimensionali  $[ML^{-3}]$  che esprimono il quantitativo di componente contenuto in un volume unitario di miscela.

Dipendono dalla temperatura e dalla pressione del sistema.

## Concentrazione di massa

Simbolo:  $\rho_i$

Definizione:  $\rho_i = \frac{m_i}{V}$

Proprietà:  $\sum_i \rho_i = \rho$

Unità di misura più usate:  $\text{kg/m}^3$ ;  $\text{mg/m}^3$ ;  $\text{mg/Nm}^3$

La **Densità** ( $\text{kg/m}^3$ ) di un corpo è il rapporto fra la sua massa  $m$  e il suo volume  $V$ :

$$d = \frac{m}{V}$$

La massa può essere anche espressa in moli

Il **Peso specifico** ( $\text{N/m}^3$ ) di un corpo è il rapporto fra il suo peso e il suo volume, ovvero corrisponde al prodotto della densità per l'accelerazione di gravità  $g$  ( $9.8 \text{ m s}^{-2}$ )

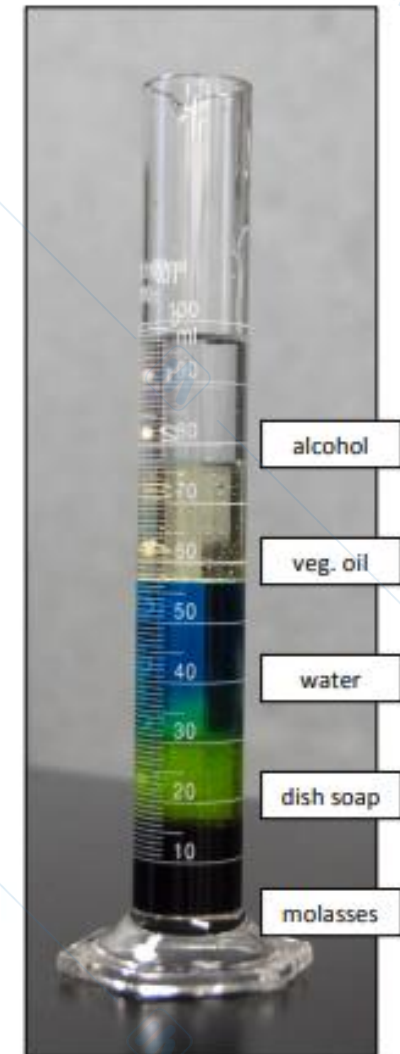
$$P_s = \frac{m \cdot g}{V} = d \cdot g$$

## In fase Liquida

Esistono molte Equazioni di Stato adatte a descrivere la densità dei liquidi.

La variabile che influenza maggiormente la densità di un liquido è la temperatura.

Si trovano perciò in letteratura espressioni empiriche che descrivono la variazione di densità del liquido in funzione della temperatura.



Il calcolo della densità dei liquidi è spesso affidato a espressioni empiriche:

$$\rho = \frac{C1}{C2 \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{C3} \right)^{C4} \right]}$$

T è la temperatura

C1, C2, C3 e C4 sono parametri sperimentali tabulati per le sostanze.

con T espressa in K  
densità risulta in [mol/dm<sup>3</sup>]

TABLE 2-32 Densities of Inorganic and Organic Liquids (mol/dm<sup>3</sup>)

Cmpd. no.	Name	Formula	CAS no.	Mol. wt.	C1	C2	C3	C4	T <sub>min</sub> , K	Density at T <sub>min</sub>	T <sub>max</sub> , K	Density at T <sub>max</sub>
1	Acetaldehyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	44.053	1.6994	0.26167	466	0.2913	150.15	21.499	466.00	6.4944
2	Acetamide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	60-35-5	59.067	1.016	0.21845	761	0.26116	353.33	16.936	761.00	4.6509
3	Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	64-19-7	60.052	1.4486	0.25892	591.95	0.2529	289.81	17.492	591.95	5.5948
4	Acetic anhydride	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	108-24-7	102.059	0.86852	0.25187	606	0.31172	200.15	11.643	606.00	3.4483
5	Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	58.079	1.2332	0.25886	508.2	0.2913	178.45	15.683	508.20	4.7640
6	Acetonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	75-05-8	41.052	1.3064	0.22597	545.5	0.28678	229.32	20.628	545.50	5.7813
7	Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	26.037	2.4507	0.27448	308.3	0.28752	192.40	23.692	308.30	8.9285
8	Acrolein	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	107-02-8	56.063	1.3261	0.26124	506	0.2489	185.45	16.822	506.00	5.0762
9	Acrylic acid	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	79-10-7	72.063	1.2414	0.25822	615	0.30701	286.15	14.693	615.00	4.8075
10	Acrylonitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	107-13-1	53.063	1.0816	0.2293	535	0.28939	189.63	17.265	535.00	4.7170
11	Air	Mixture	132259-10-0	28.960	2.8963	0.26733	132.45	0.27341	59.15	33.279	132.45	10.8340
12	Ammonia	H <sub>3</sub> N	7664-41-7	17.031	3.5383	0.25443	405.65	0.2888	195.41	43.141	405.65	13.9070
13	Anisole	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	100-66-3	108.138	0.77488	0.26114	645.6	0.28234	235.65	9.668	645.60	2.9673
14	Argon	Ar	7440-37-1	39.948	3.8469	0.2881	150.86	0.29783	83.78	35.491	150.86	13.3530
15	Benzamide	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO	55-21-0	121.137	0.7371	0.25487	824	0.28571	403.00	8.938	824.00	2.8921
16	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	78.112	1.0259	0.26666	562.05	0.28394	278.68	11.422	562.05	3.8472
17	Benzenethiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S	108-98-5	110.177	0.83573	0.26326	689	0.30798	258.27	10.074	689.00	3.1745
18	Benzoic acid	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	65-85-0	122.121	0.71587	0.24812	751	0.2857	395.45	8.894	751.00	2.8852
19	Benzonitrile	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	100-47-0	103.121	0.8552	0.26785	699.35	0.30523	260.40	10.011	699.35	3.1928
20	Benzophenone	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	119-61-9	182.218	0.43743	0.24833	830	0.27555	321.35	5.950	830.00	1.7615
21	Benzyl alcohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	100-51-6	108.138	0.59867	0.22849	720.15	0.23567	257.85	9.905	720.15	2.6201
22	Benzyl ethyl ether	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	539-30-0	136.191	0.60917	0.26925	662	0.2632	275.65	7.065	662.00	2.2625
23	Benzyl mercaptan	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> S	100-53-8	124.203	0.70797	0.25982	718	0.32144	243.95	8.862	718.00	2.7248
24	Biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	92-52-4	154.208	0.52257	0.25833	773	0.27026	342.20	6.425	773.00	2.0229
25	Bromine	Br <sub>2</sub>	7726-95-6	159.808	2.1872	0.29527	584.15	0.3295	265.85	20.109	584.15	7.4075
26	Bromobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	108-86-1	157.008	0.8226	0.26632	670.15	0.2821	242.43	9.909	670.15	3.0888
27	Bromoethane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	74-96-4	108.965	1.1908	0.25595	503.8	0.29152	154.55	15.833	503.80	4.6525
28	Bromomethane	CH <sub>3</sub> Br	74-83-9	94.939	1.6762	0.26141	467	0.28402	179.47	20.640	467.00	6.4121
29	1,2-Butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	590-19-2	54.090	1.187	0.26114	452	0.3065	136.95	15.123	452.00	4.5455
30	1,3-Butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	54.090	1.2346	0.27216	425	0.28707	164.25	14.058	425.00	4.5363
31	Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	58.122	1.0677	0.27188	425.12	0.28658	134.86	12.620	425.12	3.9271
32	1,2-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	584-03-2	90.121	0.81696	0.24755	680	0.24535	220.00	11.734	680.00	3.3002
33	1,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	107-88-0	90.121	0.81856	0.24967	676	0.22023	196.15	11.872	676.00	3.2786
34	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	71-36-3	74.122	0.98279	0.26830	563.1	0.25488	183.85	12.035	563.10	3.6630

Per convertire ρ in kg/m<sup>3</sup> bisogna moltiplicare per il peso molecolare della sostanza.

## Le variabili di composizione e gli equilibri chimico-fisici

	[mol/dm <sup>3</sup> ]	PM[g/mol]	[kg/m <sup>3</sup> ]
TOLUENE	9.38	92	863
ACETONE	13.54	58	785
AMMONIACA	35.34	17	601
ETANOLO	17.06	46	785
BENZENE	11.18	78	872
BUTANOLO	10.85	74	803
CICLOESANO	9.19	84	772
FENOLO	11.39	94	1070
METANOLO	24.64	32	789
DODECANO	4.38	170	745

$$T = 298.15 \text{ K}$$

## Le variabili di composizione e gli equilibri chimico-fisici

	[kg/m <sup>3</sup> ]
<b>AMMONIACA</b>	601
<b>DODECANO</b>	744
<b>CICLOESANO</b>	771
<b>ETANOLO</b>	784
<b>ACETONE</b>	785
<b>METANOLO</b>	788
<b>BUTANOLO</b>	802
<b>TOLUENE</b>	862
<b>BENZENE</b>	871
<b>FENOLO</b>	1070

## In fase Gas o Vapore

Si utilizza l'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

dove:

- P è la pressione del sistema
- V è il volume del sistema
- n è il numero di moli di gas (massa del gas / peso molecolare del gas)
- T è la temperatura del sistema
- R è la costante universale dei gas

Partendo dalla definizione di densità si ottiene :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot PM}{V} = \left( \frac{P}{RT} \right) \cdot PM$$

dove:

- m è la massa di gas [g];
- PM è il peso molecolare del gas [g/mol]

R	unità di misura
8.314	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> = m <sup>3</sup> Pa K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
0.082	L atm K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
8.205 × 10 <sup>-5</sup>	m <sup>3</sup> atm K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
62.3637	L mmHg K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

In caso di miscele di gas ideali, vale la legge di Dalton:

$$P = \sum_i P_i$$

In un sistema chiuso alla temperatura  $T$ , vale:

$$P_i V = n_i R T$$

$$P V = n_{tot} R T$$

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{tot}} = y_i$$

La pressione parziale del componente  $i$ -simo in miscela gassosa è proporzionale alla composizione in fase gas definita dal rapporto tra le moli, ossia frazioni molari

Equivale alla legge di stato dei gas ideali: i gas in miscela sono indipendenti l'uno dall'altro

<b>GAS</b>	<b>P</b> [atm]	<b><math>\rho</math> [kg/m<sup>3</sup>]</b>
	1	~1
	10	~10
	100	~100

*Acqua: 1000 [kg/m<sup>3</sup>]*

*Aria: 1.225 [kg/m<sup>3</sup>]*

## Ppm (in peso)

Il termine ppm significa «parte per milione», e si esprime come:

$$ppm_{peso} = \frac{m_i}{m_t} \cdot 1x10^6 = \omega_i \cdot 1x10^6 \rightarrow \omega_i = \frac{ppm_{peso}}{1x10^6}$$

Per le concentrazioni in fase gas, è spesso utilizzato il concetto parte per milione in volume. I  $ppm_{vol}$  corrispondono alla frazione volumetrica come segue:

$$ppm_{vol} = \frac{v_i}{v_{tot}} \cdot 1x10^6 = x_i \cdot 1x10^6 \rightarrow x_i = \frac{ppm_{vol}}{1x10^6}$$

Esistono anche concentrazioni espresse in **ppb** (peso o volumetrico), ovvero «parte per bilione (miliardo)», dividendo per  $1x10^9$

**Osservazioni:** per una soluzione acquosa, molto diluita, la concentrazione in mg/L può essere assunta coincidente con la composizione in ppm in massa ( $1 \text{ L} = 1 \text{ kg} = 10^6 \text{ mg}$ ):

$$\text{ppm } A_i = 10^6 \frac{m_i [\text{mg}]}{m_{\text{tot}} [\text{mg}]} = \frac{10^6 m_i [\text{mg}]}{10^6 V_{\text{tot}} [\text{L}]} = \frac{m_i [\text{mg}]}{V_{\text{tot}} [\text{L}]}$$

Pollutant	Level
Carbon Monoxide (CO)	9 ppm (10 mg/m <sup>3</sup> ) 35 ppm (40 mg/m <sup>3</sup> )
Nitrogen Dioxide (NO <sub>2</sub> )	0.053 ppm (100 µg/m <sup>3</sup> ) 0.100 ppm

$$C_{vol} [ppm] = \frac{V_{pol}}{V_{tot}} \cdot 10^6$$

$$V = \frac{m RT}{M P}$$

A 25°C e 1 atm vale:

$$V = \frac{m [g] \cdot 0.082 \cdot 298.15}{M \cdot 1} = \frac{m}{M} 24.45 [L]$$

$$m [g] = \frac{M \cdot V}{24.45} [L]$$

Quindi:

$$m [g] = \frac{M \cdot V}{24.45}$$

$$C_{massa} \left[ \frac{g}{L} \right] = \frac{m_{pol} [g]}{V_{tot}} = \frac{M}{24.45} \frac{V_{pol}}{V_{tot}} = \frac{M}{24.45} C_{vol} \cdot 10^{-6}$$

$$C_{massa} \left[ \frac{g}{L} \right] = C_{massa} \left[ \frac{mg}{m^3} \right] \left[ \frac{m^3}{10^3 L} \right] \left[ \frac{g}{10^3 mg} \right] \cdot 10^6 = \frac{M}{24.45} C_{vol}$$

$$C_{massa,CO} \left[ \frac{g}{L} \right] = \frac{M_{CO}}{24.45} C_{vol,CO} = \frac{28 \frac{g}{mol}}{24.45} \cdot 9 \text{ ppm} = 10.30 \frac{g}{l} = 10.30 \frac{mg}{m^3}$$

Pollutant	Level
Carbon Monoxide (CO)	9 ppm (10 mg/m <sup>3</sup> ) 35 ppm (40 mg/m <sup>3</sup> )

## Concentrazione molare

Simbolo:  $c_i$

Definizione:  $c_i = \frac{n_i}{V}$

Proprietà:  $\sum_i c_i = c$

Casi di particolare interesse (con riferimento a soluzioni liquide con  $A_i$  soluto):

- molarità:  $c_i$  misurato in mol/l

## A basse pressioni è sicuramente accettabile il modello di gas ideale

Risulta quindi immediato calcolare il volume molare  $\tilde{V}$  di un gas ideale attraverso l'equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT$$

$$\frac{V}{n} = \tilde{V} = \frac{nRT}{P}$$

R è la costante dei gas. E' dimensionale e il suo valore è tabulato.

In caso di miscele di gas ideali, vale la legge di Dalton:

$$P = \sum_i P_i$$

In un sistema chiuso alla temperatura T, vale:

$$P_i V = n_i R T$$
$$P V = n_{tot} R T$$

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{tot}} = y_i$$

La pressione parziale del componente i-simo in miscela gassosa è proporzionale alla composizione in fase gas, espressa in frazioni molari

Equivale alla legge di stato dei gas ideali: i gas in miscela sono indipendenti l'uno dall'altro

## *Bar, Atmosfera o Pascal?*

L'Atmosfera (simbolo: atm) è una unità di misura che non fa parte del Sistema Internazionale

Equivale a 101325 Pascal = 101 kPa = 101325 N/m<sup>2</sup> (1 N = 1 kg/m/s<sup>2</sup>)

Storicamente, è definita come la pressione esercitata dalla atmosfera terrestre a livello del mare a 0°C (=760 mmHg o torr)

Il bar equivale a 100000 Pascal = 100 kPa, e viene spesso utilizzato nel sistema CGS

**Le unità espresse in bar definiscono le condizioni *standard*, quelle in atm sono definite condizioni *normali***

Si definiscono **Condizioni normali (CN)** o **Condizioni Standard (STP = Standard Temperature and Pressure)** le condizioni per cui un fluido si trova alla temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273.15\text{ K}$ ) ed alla pressione atmosferica.

Nel caso di correnti gassose, è d'uso comune riportare dati di portata in termini di **portata volumetrica in condizioni normali o standard**, ovvero il valore che avrebbe la portata volumetrica nel caso in cui la corrente fosse alla temperatura ed alla CN o STP, indipendentemente dal valore effettivo di  $T$  e  $P$  della corrente

Nei paesi anglosassoni si intende come condizioni standard l'equivalente delle condizioni normali.

In alcuni paesi (es. Italia) si definisce il **metro cubo standard**  $\text{Sm}^3$  : la quantità di gas contenuta in un metro cubo in condizioni standard, ovvero  $15^{\circ}\text{C}$  e pressione atmosferica ( $101325\text{ Pa}$ ).

Il volume molare  $\tilde{V}$  di un gas ideale alle condizioni STP è:

$$R = 8.314 \frac{J}{mol K} = 8314.43 \frac{m^3 Pa}{kmol K}$$

$$\tilde{V}_{STP} = \frac{RT}{p} = \frac{8314.43 \cdot 273.15}{100000} \frac{m^3 Pa K}{kmol K Pa} = 22.70 \frac{m^3}{kmol}$$

Una kmol di un gas ideale STP occupa 22.70 m<sup>3</sup>

$$R = 0.082 \frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}}$$

$$\tilde{V}_{CN} = \frac{RT}{p} = \frac{0.082 \cdot 273.15 \text{ L atm K}}{1 \text{ mol K atm}} = 22.39 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 22.39 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

$$\tilde{V}_{CN} = 22.40 \frac{\text{Nm}^3}{\text{kmol}}$$

Una kmol di un gas ideale CN occupa 22.40 m<sup>3</sup>

130 Nm<sup>3</sup> di metano (CH<sub>4</sub>) a 30°C e 1 atm equivalgono a:

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{T_1} \right) \left( \frac{T_2}{P_2} \right)$$

$$V_{CN} = 130 \cdot \left( \frac{101325 \text{ Pa}}{(0 + 273) \text{ K}} \right) \left( \frac{(30 + 273) \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \right) = 144.3 \text{ Nm}^3$$

130 Sm<sup>3</sup> di metano (CH<sub>4</sub>) a 15°C equivalgono a:

$$V_S = 130 \cdot \left( \frac{101325 \text{ Pa}}{(15 + 273) \text{ K}} \right) \left( \frac{(30 + 273) \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \right) = 136.7 \text{ Sm}^3$$

130 Sm<sup>3</sup> di metano (CH<sub>4</sub>) a 0°C e 1 bar (STP) equivalgono a:

$$V_{STP} = 130 \cdot \left( \frac{100000 \text{ Pa}}{(0 + 273) \text{ K}} \right) \left( \frac{(30 + 273) \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \right) = 142.4 \text{ STP m}^3$$

## Esercizio

20 kg di una sostanza A ( $\rho_A = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ) vengono mescolati con 30 kg di una sostanza B ( $\rho_B = 500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ )

Tutti i dati, e la miscela risultante, sono valutati alla stessa T e P.

Nell'ipotesi di miscela ideale, calcolare la massa, il volume totale, la densità, il volume specifico, e le frazioni massiche di ciascun composto.

$$m = 20 + 30 = 50 \text{ kg}$$

Le concentrazioni in massa (frazioni massiche) possono essere facilmente calcolate:

$$\omega_A = \frac{20}{50} = 0.4$$

$$\omega_B = 1 - \omega_A \equiv \frac{30}{50} = 0.6$$

Assumendo che una soluzione ideale possiamo scrivere:

$$V = V_A + V_B = \frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B} = \frac{20}{1000} + \frac{30}{500} = 0.08 \text{ m}^3$$

Da cui si ha anche (dividendo per la massa totale):

$$\frac{V}{m_{tot}} = \hat{V}_i = \frac{1}{\rho} = \frac{m_A}{m_{tot} \cdot \rho_A} + \frac{m_B}{m_{tot} \cdot \rho_B} = \frac{\omega_A}{\rho_A} + \frac{\omega_B}{\rho_B}$$

Ossia:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{\omega_i}{\rho_i}$$

Da cui:

$$\hat{V} = \frac{1}{\rho} = \frac{0.4}{1000} + \frac{0.6}{500} = 0.0016 \frac{m^3}{kg}$$

$$\rho = 625 \frac{kg}{m^3}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{50}{625} = 0.08 m^3$$

$$\rho_A = \omega_A \cdot \rho = 0.4 \cdot 625 = 250 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_B = 0.6 \cdot 625 = 375 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Allo stesso modo:

$$\rho_B = \rho - \rho_A = 625 - 250 = 375 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

## Equilibrio Liquido – Vapore: LA LEGGE DI RAOULT

**IPOTESI:** Equilibrio tra una **soluzione liquida ideale** e ipotesi del gas perfetto in tutto il campo delle composizioni

La ripartizione di un componente  $i$  tra due fasi **alla temperatura T** è data dall'equazione:

$$P_i = P \cdot y_i = P_i^0 \cdot x_i$$

$P_i^0$  = tensione (pressione) di vapore **del componente allo stato puro** alla temperatura T del sistema, in presenza del liquido

Non sono considerate le interazioni chimico-fisiche tra i componenti

## Equilibrio Liquido – Vapore: LA LEGGE DI HENRY

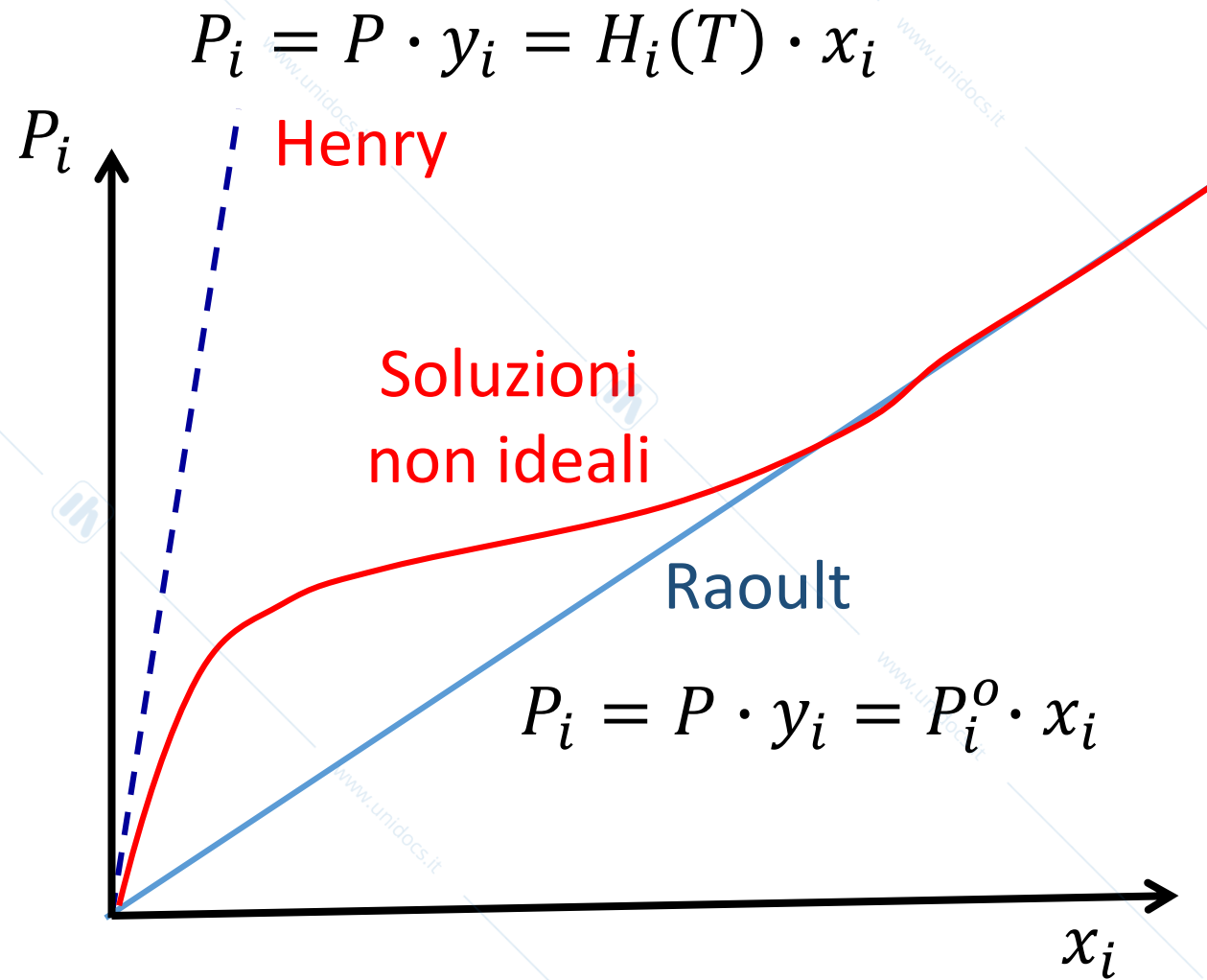
**IPOSTESI:** Il composto  $i$  è **in quantità significative nel gas** e in **quantità irrilevanti nel liquido (diluizione infinita)**

A temperatura costante, la solubilità di un gas in un solvente è direttamente proporzionale alla pressione che il gas esercita sulla soluzione:

$$P_i = P \cdot y_i = H_i(T) \cdot x_i$$

$H_i$  = costante di Henry (dimensione = pressione)

Raggiunto l'equilibrio, il **liquido** si definisce **saturo** di quel **gas** a quella **pressione**



La costante di Henry ha dimensioni variabili

$$P_i = H_i(T) \cdot c_i$$

- ❑ O<sub>2</sub>: 769.2 l atm/mol
- ❑ CO<sub>2</sub>: 29.4 l atm/mol
- ❑ H<sub>2</sub>: 1282.1 l atm/mol

H<sub>i</sub> = costante di Henry [= pressione/mol/vol soluzione]

Si definisce  $K$  il rapporto di equilibrio vapore-liquido:

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i(T)}{P}$$

Per miscele diluite ( $x_i \approx X_i$ ) vale:

$$K = \frac{Y_i}{X_i} \approx \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i(T)}{P}$$

$T, ^\circ\text{C}$	$P^s$ for $\text{H}_2\text{O}$ , atm	$H$ for $\text{CH}_4$ , atm	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{\text{CH}_4}$
20	0.02307	$3.76 \times 10^4$	0.01154	18,800
80	0.4673	$6.82 \times 10^4$	0.2337	34,100

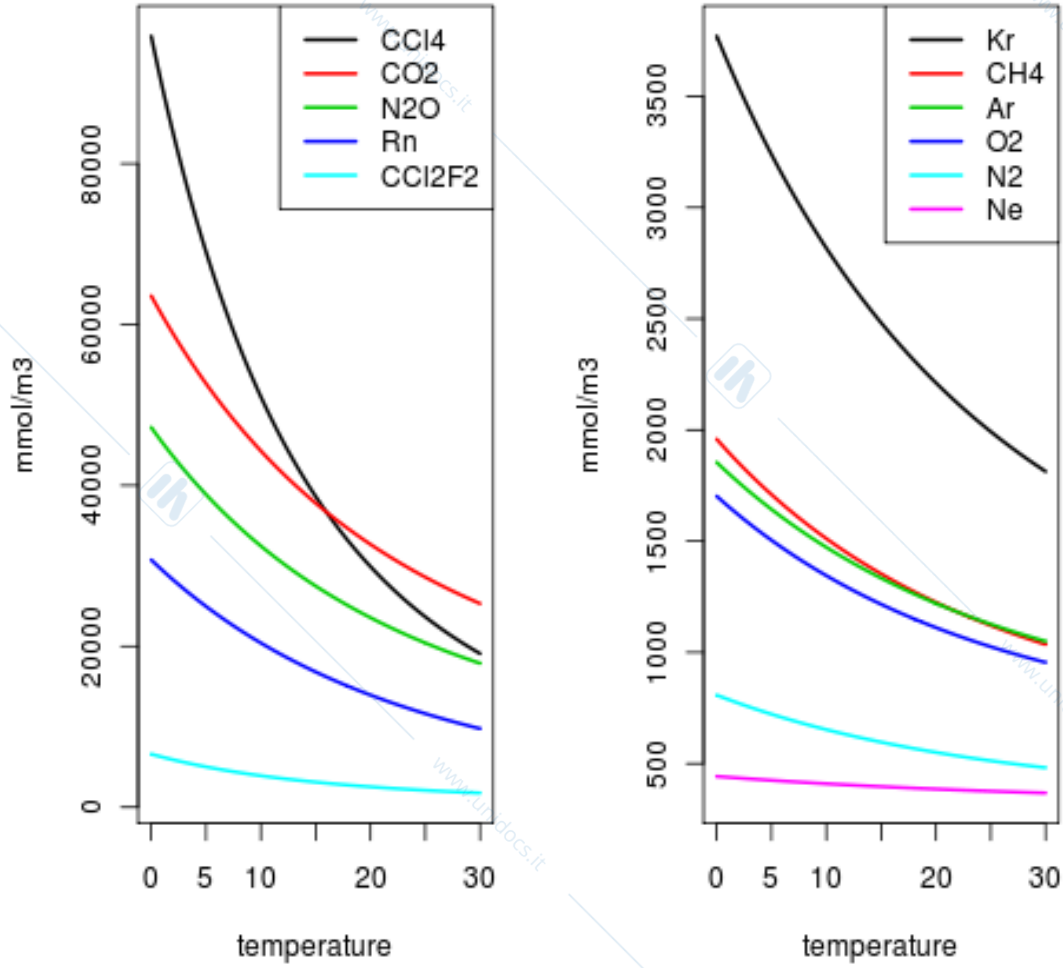
Valore di  $K$  per miscele di acqua e metano a  $P = 2$  atm,  $T = 20$  °C and  $80$  °C.

Dipendenza dalla Temperatura

$$P \cdot y_i = H_i(T) \cdot x_i$$

Temperature (°C)	Henry's coefficients (bar)		
	25	40	60
Helium	145 217	145 191	139 251
Nitrogen	86 462	102 492	114 781
Oxygen	44 134	54 145	63 711
Carbon dioxide	1 659	2 371	3 386
Hydrogen sulfide	548	746	1 006
Methane	40 443	51 261	62 582
Ethane	30 310	42 541	56 508
Propane	37 498	54 955	74 784
N <sub>2</sub> O	2 313	3 425	5 159
SO <sub>2</sub>	40	63	107

Solubilità di gas in acqua a 1 bar



solubilità di gas in acqua

## Esercizio

Una corrente gassosa contenente il 90 mol% di azoto ( $N_2$ ) e il 10% di anidride carbonica ( $CO_2$ ) è purificata attraverso un'operazione unitaria, assimilabile ad uno stadio di equilibrio, con acqua pura a  $5^\circ C$  e a 10 bar.

Dati: la costante di Henry in acqua a  $5^\circ C$  è pari a 876 bar/mole fraction

Costruire la retta di equilibrio

Per bassi valori di concentrazione (e per soluzioni ideali) la curva di equilibrio è una retta sul piano X-Y

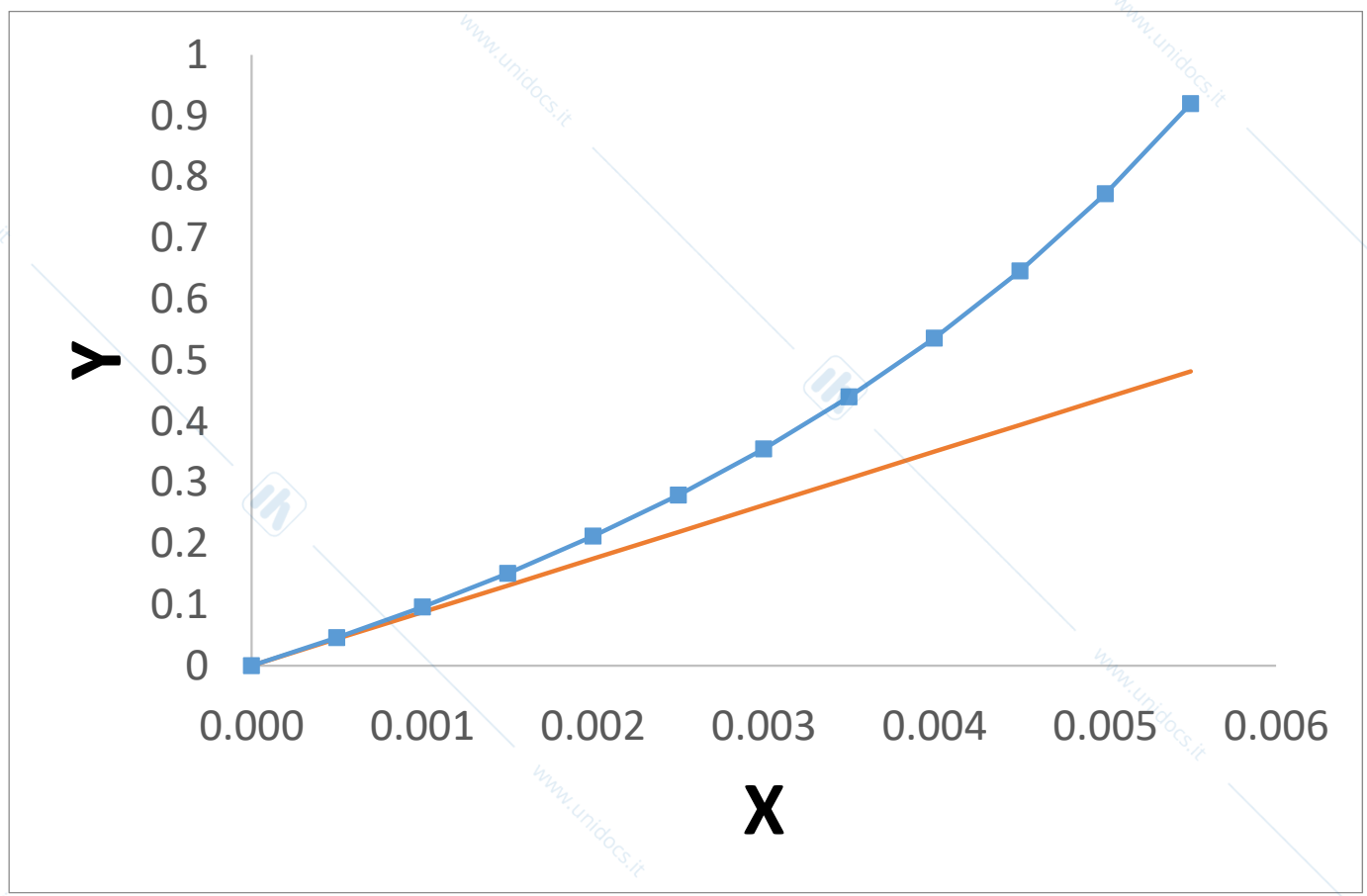
$$y = K \cdot x$$

$$K = \frac{H}{P}$$

Altrimenti vanno considerate i rapporti molari

$$X = \frac{x}{1 - x}$$

$$Y = \frac{y}{1 - y} = \frac{K \cdot X}{1 + X \cdot (1 - K)}$$



Basta un numero limitato di punti per intuire deviazioni dall'idealità

Le costanti di equilibrio sono dipendenti dalla Temperatura secondo la formula generale di van't Hoff:

$$\left. \frac{d \ln H_i(T)}{dT} \right|_P = - \frac{\Delta H_t}{RT^2}$$

$\Delta H_t$  = calore connesso alla trasformazione

$$\frac{d \ln H_i(T)}{dT} = -\frac{\Delta H_t}{RT^2}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln H_i(T) = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H_t}{RT^2} dT$$

$$\ln H_i(T_2) - \ln H_i(T_1) = -\frac{\Delta H_t}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$H_i(T_2) = H_i(T_1) \cdot e^{-\frac{\Delta H_t}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Da dove derivano queste equazioni?

Un sistema in equilibrio **meccanico** **non presenta moti viscosi all'interno del sistema**

Per esso vale il Secondo Principio della Termodinamica:

$$dS = dS_e + dS_i = \frac{dQ_e}{T} + \frac{dQ}{T} = 0$$

dove  $Q_e$  e  $Q$  sono rispettivamente i calori scambiati dal sistema con l'ambiente e il calore generato da ogni possibile trasformazione del sistema.

Per un sistema adiabatico  $dQ_e = 0$  e quindi:

$$dS = dS_i = \frac{dQ}{T} = 0$$

$$TdS - dQ = 0$$

Per trasformazioni reversibili ( $dS = 0$ ) e adiabatiche, vale quindi:

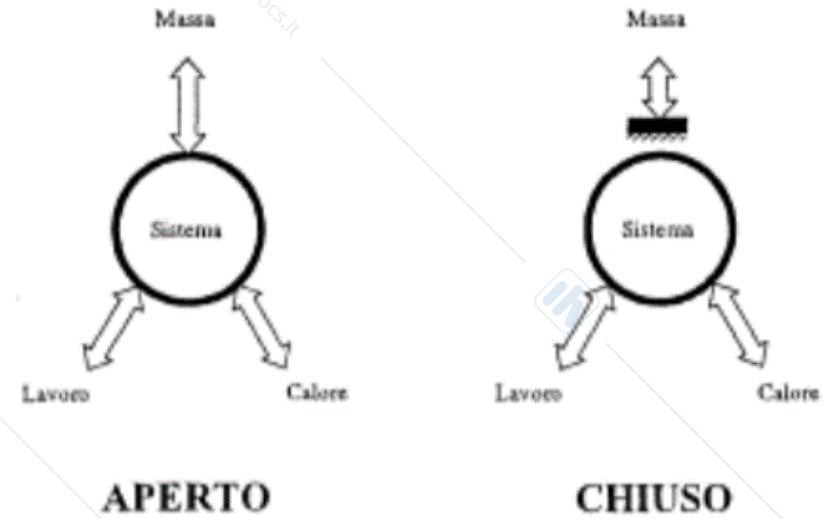
$$TdS = dQ = 0$$

In un sistema all'equilibrio termico e meccanico si esclude che vi sia creazione di entropia per trasporto di calore tra due regioni del sistema a temperatura diversa.

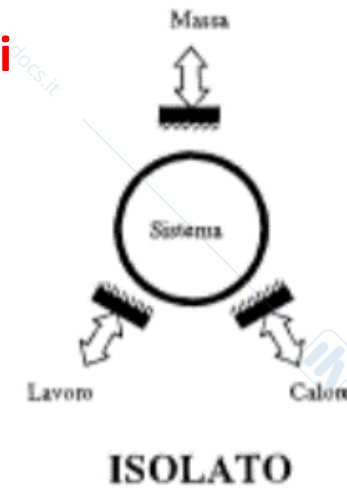
Per trasformazioni irreversibili (reali) e adiabatiche (sistemi isolati), vale :

$$TdS - dQ \geq 0$$

$$TdS \geq dQ$$



- ❑ Tutti i processi spontanei in sistemi isolati sono irreversibili
- ❑ L'equilibrio è raggiunto quando l'entropia è massimizzata



Per il primo principio della termodinamica e susseguenti definizioni, per un sistema chiuso e monocomponente, vale:

$$U = Q - W$$

dove  $U$  è l'energia interna e  $W$  è il lavoro.

Se  $W = F \cdot dx$ , dove  $F$  è la forza e  $dx$  è lo spostamento), per un gas ideale vale:

$$dU = dQ - PdV$$

$$dQ = dU + PdV$$

Ogni trasformazione reale deve quindi rispettare la condizione seguente:

$$TdS \geq dQ = dU + PdV$$

Definendo l'Entalpia  $H$  e l'Energia libera di Gibbs  $G$  come:

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

Si ha:

$$TdS \geq dQ = dU + PdV$$

$$dU + PdV - TdS \leq 0$$

$$(dG)_{T,P} = d(U + PV - TS)_{T,P} = d(H - TS)_{T,P} \leq 0$$

**Ogni trasformazione reale, a Pressione e Temperatura costante, è favorita se essa comporta una diminuzione dell'energia libera di Gibbs**

**All'equilibrio, la variazione dell'energia libera di Gibbs è pari a zero.**

## Energia libera di Gibbs

$$G = H - TS$$

Per il primo principio della termodinamica:

$$G = U + PV - TS$$

Derivando:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per un sistema isolato vale:

$$dU = TdS - PdV$$

Quindi:

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + PdV + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

A pressione costante, essendo ( $G = H - TS$ ):

$$(dG)_P = -SdT = \frac{G - H}{T} dT$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{dG}{dT} \right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{H}{T^2}$$

$$\left( \frac{d \left( \frac{G}{T} \right)}{dT} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left( \frac{d \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{dT} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

equazione di Gibbs-Helmholtz

La funzione di Gibbs permette di avere la quasi completa conoscenza delle proprietà termodinamiche del sistema.

Per un sistema chiuso:

$$dG = \left( \frac{dG}{dT} \right)_P dT + \left( \frac{dG}{dP} \right)_T dP$$

Per un sistema multicomponente (i sostanze) occorre tenere conto della variazione dell'energia dovuta alla trasformazione di fase o chimica:

$$dG = \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{dG}{dP} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{T, n_{i \neq j}} dn_i$$

Si definisce il potenziale chimico  $\mu$  l'energia libera di Gibbs per mole di componente (energia libera di Gibbs parziale molare):

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{T, n_{i \neq j}}$$

$$dG = \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{dG}{dP} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

**Fase:** porzione di materia fisicamente e chimicamente omogenea

Unica struttura cristallografica, composizione chimica omogenea, unico stato di aggregazione, *assenza di superfici di discontinuità*

**Una singola fase ha in ogni sua parte un identico comportamento se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche**

**Può essere costituita da più di un elemento o composto chimico**

Soluzione di acqua e zucchero: 1 fase

Soluzione di acqua e zucchero (1 fase) con zucchero allo stato solido (2 fase)

**Componente:** costituente chimicamente indipendente del sistema.

Per  $m$  fasi, a temperatura e pressione costante:

$$(dG)_{T,P} = \sum_m \sum_i \mu_i^m dn_i^m$$

Ma la variazione di moli per ogni componente è tale che, per due fasi (es. fase a e fase b):

$$dn_i^a = dn_i^b$$

**In un sistema eterogeneo all'equilibrio ( $dG = 0$ ), il potenziale chimico di ogni componente ha lo stesso valore in ciascuna fase:**

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots \mu_i^j \dots = \mu_i^m$$

## La regola delle fasi

Supponiamo di avere 3 componenti C in 2 fasi F.

La perfetta conoscenza del sistema presuppone la definizione di 6 variabili:

- ❑ Temperatura, Pressione (2 variabili)
- ❑  $X_{1,1}, X_{2,1}, X_{3,1}$  : 3 variabili ma 1 è definita attraverso le frazioni molari
- ❑  $X_{1,2}, X_{2,2}, X_{3,2}$  : 3 variabili ma 1 è definita attraverso le frazioni molari

il numero di variabili indipendenti  $v$  è pertanto:

$$v = F \cdot (C - 1) + 2 = 2 \cdot (3 - 1) + 2 = 6$$

Ma per  $F$  fasi e  $C$  componenti vale - per ogni componente - :

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^F$$

Per  $F$  fasi si hanno  $n$  equazioni date da:

$$n = C \cdot (F - 1)$$

E quindi il numero di variabili indipendenti  $v$  è:

$$v = F \cdot (C - 1) + 2 - C \cdot (F - 1) = FC - F + 2 - CF + C$$

$$v = C - F + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

**La regola delle fasi è:**

$$v = C - F + 2$$

L'attività  $a_i$  (spesso espressa in termini di fugacità) esprime in modo rigoroso la concentrazione delle specie in soluzione tenendo conto delle non-idealità, ossia per miscele reali.

Il potenziale chimico è legato in forma differenziale all'attività  $a_i$  attraverso la definizione di Gilbert, Newton e Lewis:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

I termini costanti  $\mu^0$  sono definiti «potenziali chimici standard» (fanno riferimento alla temperatura e pressione ambiente) e sono tabellati.

All'equilibrio:

$$\mu_i^a = \mu_i^{o,a} + RT \ln(a_{i,a}) = \mu_i^b = \mu_i^{o,b} + RT \ln(a_{i,b})$$

$$\mu_i^{o,a} + RT \ln(a_{i,a}) = \mu_i^{o,b} + RT \ln(a_{i,b})$$

$$\mu_i^{o,a} - \mu_i^{o,b} = RT \ln(a_{i,b}) - RT \ln(a_{i,a})$$

$$(\Delta G)_{T,P} = (\mu_i^{o,a} - \mu_i^{o,b}) = RT \ln \left( \frac{a_{i,b}}{a_{i,a}} \right) = RT \ln \left( \frac{c_{i,b}}{c_{i,a}} \right)$$

$$\frac{(dG)_{T,P}}{T} = R \ln \left( \frac{c_{i,b}}{c_{i,a}} \right)$$

$$\frac{(\Delta G)_{T,P}}{T} = R \ln \left( \frac{c_{i,b}}{c_{i,a}} \right) = R \ln H_i$$

$$\left( \frac{d \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{dT} \right)_P = \left( \frac{d R \ln H_i}{dT} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left( \frac{d \ln H_i}{dT} \right)_P = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

## Equilibrio Liquido – Vapore: LA LEGGE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Fornisce una relazione tra la tensione di vapore e la temperatura tra due stati fisici di una stessa sostanza all'equilibrio:

$$\frac{d \ln P^0}{dT} = - \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2}$$

$\Delta H_{ev}$  = calore di evaporazione (considerato costante con la temperatura)

$$P^0(T_2) = P^0(T_1) \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Altre equazioni empiriche derivate dalla Clausius-Clapeyron: **L'EQUAZIONE DI ANTOINE:**

$$\ln P^o = A - \frac{B}{C + T}$$

**TABLE 13-4 Antoine Vapor-Pressure Constants and Liquid Molar Volume\***

Species	Antoine constants†			Applicable temperature region, °C
	A	B	C	
Acetic acid	8.02100	1936.010	258.451	18–118
Acetone	7.11714	1210.595	229.664	(–13)–55
Benzene	6.87987	1196.760	219.161	8–80
1-Butanol	7.36366	1305.198	173.427	89–126
Carbon tetrachloride	6.84083	1177.910	220.576	(–20)–77
Chloroform	6.95465	1170.966	226.232	(–10)–60
Ethanol	7.58670	1281.590	193.768	78–203
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184	20–93
Ethyl acetate	7.10179	1244.951	217.881	16–76
Formic acid	6.94459	1295.260	218.000	36–108
<i>n</i> -Hexane	6.91058	1189.640	226.280	(–30)–170
Methanol	8.08097	1582.271	239.726	15–84
Methyl acetate	7.06524	1157.630	219.726	2–56
1-Propanol	8.37895	1788.020	227.438	(–15)–98
2-Propanol	8.87829	2010.320	252.636	(–26)–83
Tetrahydrofuran	6.99515	1202.290	226.254	23–100
Water	8.07131	1730.630	233.426	1–100

Altre equazioni empiriche derivate dalla Legge di Clausius-Clapeyron: **EQUAZIONE DI RIEDEL**

$$\ln P^o = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$$

## Esercizio

La costante di Henry (H) varia con la temperatura secondo la seguente relazione:

$$H = H_{298K}^0 \cdot e \left[ - \left( \frac{d \ln H}{dT^{-1}} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right]$$

Per il sistema in esame (CO<sub>2</sub> in acqua) a 25°C, H° = 19 bar e:

$$\left( \frac{d \ln H}{dT^{-1}} \right) = 600K$$

Calcolare il valore di H(T) a 40 °C e a 100 °C e il valore del rapporto molare K a 1 bar e a 3 bar

$$T = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}$$

$$H = H_{298K}^0 \cdot e^{\left[-\left(\frac{d \ln H}{dT}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]}$$

$$H = 19 \cdot e^{\left[-600 \cdot \left(\frac{1}{313.15} - \frac{1}{298.15}\right)\right]} = 20.92 \text{ bar}$$

$$K = \frac{y}{x} = \frac{20.92}{P = 1 \text{ bar}} = 20.92$$

$$K = \frac{y}{x} = \frac{20.92}{P = 3 \text{ bar}} = 6.97$$

ad alta pressione aumenta la componente in fase liquida

$$T = 100 + 273.15 = 373.15 \text{ K}$$

$$H = H_{298K}^0 \cdot e \left[ - \left( \frac{d \ln H}{dT} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right]$$

$$H = 19 \cdot e \left[ -600 \cdot \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15} \right) \right] = 28.47 \text{ bar}$$

$$K = \frac{y}{x} = \frac{28.47}{P = 1 \text{ bar}} = 28.47$$

$$K = \frac{y}{x} = \frac{28.47}{P = 3 \text{ bar}} = 9.49$$

ad alta temperatura diminuisce la componente in fase liquida