

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 08 Gennaio 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 2 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1) *1 mole* di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v = R$ e condizioni di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume v_0 (stato 1) è sottoposto alle seguenti trasformazioni:

1-2: compressione adiabatica fino ad una pressione $P_2=4P_0$.

2-3: espansione isoterma fino ad una pressione $2P_0$.

3-4: raffreddamento isocoro fino ad una temperatura T_0 .

4-1: ritorno al punto 1.

Hint: controllare bene dove sta il punto 1!!!

- a) Si determinino temperatura, pressione e volume del gas negli stati 1, 2, 3 e 4, rappresentando il ciclo in un grafico P - v . Si tratta di un ciclo frigorifero o di una macchina termica?
- b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, si calcoli la quantità di calore Q_{tot} e di lavoro W_{tot} che il gas deve scambiare con l'ambiente per completare il ciclo. Si calcoli l'efficienza del ciclo paragonandola a quella di un ciclo di Carnot che operi tra le stesse riserve termiche T_0 e $2T_0$.
- c) Si determini la variazione di entropia del gas e dell'ambiente per ogni trasformazione, supposta ideale, ovvero reversibile. Si calcoli la variazione totale di entropia alla fine del ciclo.
- d) Supponendo che il raffreddamento isovolumico non sia una trasformazione di equilibrio, ma abbia invece luogo ponendo il sistema a contatto con una singola sorgente di calore a temperatura T_0 , si calcoli la variazione totale di entropia del gas e dell'ambiente.

2) Ad una certa temperatura T , pressione $P=1$ bar e composizione $x_1=0.5$ una miscela binaria, con componenti 1 e 2 aventi pressioni di saturazione $P_1^{sat}(T)=P_2^{sat}(T)=2$ bar, forma un azeotropo.

- a) Si determinino i coefficienti di attività γ_1^{az} e γ_2^{az} all'azeotropo.
- b) Supponendo che la miscela liquida sia descrivibile con una correlazione di Margules a parametro singolo Ψ , si trovi Ψ alla temperatura T considerata.
- c) Si determinino pressione e composizione del vapore in equilibrio col liquido per $x_1=0.2$.

Dati: i coefficienti di attività sono: $\gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2)$, ecc.

3) Sia data la seguente reazione: $A(s) + B(g) = 2C(g)$ in presenza di un inerte $D(g)$. Le moli iniziali presenti nel reattore sono 3 mol di $A(s)$, 4 mol $B(g)$, 0 mol $C(g)$ e 2 mol $D(g)$. Facendo le opportune semplificazioni (da riportare esplicitamente) ed utilizzando i dati termodinamici sottostanti, calcolare:

- a) La costante di equilibrio a 313 K;
- b) il grado di avanzamento di equilibrio a 313 K e 100 bar;
- c) la temperatura a cui, mantenendo la pressione a 100 bar, il grado di avanzamento di equilibrio è pari a 2.5 mol.

DATI

$$\Delta_f h^\circ_{f,A}(298K) = -110 \text{ kJ/mol}; \Delta_f s^\circ_A(298K) = 15 \text{ J/(mol*K)}$$

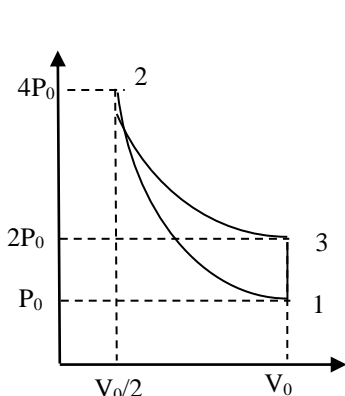
$$\Delta_f h^\circ_{f,B}(298K) = +58 \text{ kJ/mol}; \Delta_f s^\circ_B(298K) = 150 \text{ J/(mol*K)}$$

$$\Delta_f h^\circ_{f,C}(298K) = -18 \text{ kJ/mol}; \Delta_f s^\circ_C(298K) = 120 \text{ J/(mol*K)}$$

$$\Delta_f h^\circ_{f,D}(298K) = -80 \text{ kJ/mol}; \Delta_f s^\circ_D(298K) = 230 \text{ J/(mol*K)}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 08 Gennaio 2019



1)

a) Vedi figura. $T_2=T_3=2T_0$. Il punto 4 coincide col punto 1. Macchina termica.

b) $Q_{12} = 0$; $U_2-U_1 = RT_0$; $W_{12} = RT_0$.

$Q_{23} = 2RT_0 \ln 2$; $W_{23} = -2RT_0 \ln 2$; $U_3-U_2 = 0$.

$Q_{31} = -RT_0$; $W_{31} = 0$; $U_1-U_3 = -RT_0$.

$Q_{tot} = -W_{tot} = RT_0 (2 \ln 2 - 1) > 0$.

$\eta = |W_{tot}| / Q_{23} = 1 - 1/2 \ln 2 = 0.28$. $\eta_{max} = 1 - T_0/2T_0 = 0.5$.

c) $\Delta S_{tot} = 0$. ($\Delta S_{12}=0$; $\Delta S_{23} = -\Delta S_{31} = R \ln 2$)

d) $\Delta S_{31, gas} = -R \ln 2$; $\Delta S_{31, res} = -Q_{31} / T_0 = R$. $\Delta S_{tot} = R (1 - \ln 2) > 0$.

2)

a) $y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$; $y_1^{az} = x_1^{az}$; $\gamma_1^{az} = P / P_1^{sat} = 0.5 = \gamma_2^{az}$.

b) $\gamma_1^{az} = \exp(\Psi(x_2^{az})^2)$; $\Psi = \ln(\gamma_1^{az}) / (x_2^{az})^2 = -2.77$.

c) $\gamma_1 = 0.17$; $\gamma_2 = 0.90$; $P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 1.5 \text{ bar}$; $y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} / P = 0.045$.
(ovviamente qui $y_1 < x_1$)

3)

a)

$$\Delta_r h^\circ(298K) = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_r h_{f,i}^\circ(298K) = +16 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_r s^\circ(298K) = \sum_{i=1}^n \nu_i s_i^\circ(298K) = +75 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_r g^\circ(T_1) \approx \Delta_r h^\circ(298K) - T_1 \Delta_r s^\circ(298K) = -6.35 \text{ kJ/mol} \quad \text{a } T_1 = 313 \text{ K assumendo } \Delta_r h^\circ \text{ e } \Delta_r s^\circ \text{ costanti}$$

$$K_{eq}(T_1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ(T_1)}{RT_1}\right) = 17.68$$

b)

| | A | B | C | D | $\sum \text{gas}$ |
|-----------|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|-------------------|
| ν_i | -1 | -1 | +2 | 0 | +1 |
| $N_{i,0}$ | 3 | 4 | 0 | 2 | 6 |
| N_i | $3-\zeta$ | $4-\zeta$ | 2ζ | 2 | $6+\zeta$ |
| y_i | / | $(4-\zeta)/(6+\zeta)$ | $(2\zeta)/(6+\zeta)$ | $2/(6+\zeta)$ | 1 |

Assumendo gas ideali e considerando attività unitaria per specie solida A otteniamo:

$$\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} = \frac{(y_C \tilde{P})^2}{(y_B \tilde{P})} = K_{eq} \Rightarrow \frac{(2\zeta)^2}{(6+\zeta)^2} \tilde{P} = K_{eq} \Rightarrow \zeta_{eq} \approx 0.97$$

c)

$$\text{per } \zeta_{eq} = 2.5, P = 100 \text{ bar} \rightarrow K_{eq}(T_2) = \frac{(2 \cdot 2.5)^2}{(6+2.5)^2} 100 = 196.1$$

$$\ln\left(\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)}\right) \approx -\frac{\Delta_r h^\circ(298K)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow T_2 = 514 \text{ K}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 29 Gennaio 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 2 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1. Si consideri una miscela liquida binaria 1+2. A temperatura T sappiamo che l'energia libera molare di eccesso è data da: $g^E = RT\Psi_{x_1x_2}$, dove $\Psi(T) = \frac{3}{2}$. Alla stessa temperatura si misura $P_1^{sat} = 1\text{ bar}$ e $P_2^{sat} = \frac{1}{2}\text{ bar}$.

- a) Si determini e poi si rappresenti la fugacità di miscela del componente 1, \hat{f}_1 in funzione di x_1 . Cosa succede nei pressi di $x_1=1$ e di $x_1=0$? La miscela si separa in due fasi? Quant'è la fugacità f_1 del componente 1 puro supponendo di essere lontani dal punto critico?
- b) Supponendo che la miscela liquida sia in equilibrio con la fase vapore, si determini la composizione dell'azeotropo, se ce n'è uno.
- c) Si tracci la curva P - x dei punti di bolla.
- d) Si tracci la curva y - x .

2)

Si aggiunga a due liquidi immiscibili, acqua (α) e toluene (β), un terzo componente, ovvero un sale (1), miscibile sia con α che con β . Si supponga che le miscele 1- α e 1- β siano descrivibili con correlazioni di Margules a parametro singolo, $\Psi_{1\alpha} = 0$ e $\Psi_{1\beta} = 1.5$.

- a) Si formuli la condizione di equilibrio tra le fugacità.
- b) Nel caso di soluto diluito, con $x_1 \ll 1$, si determini il coefficiente di partizione, cioè il rapporto tra le concentrazioni di sale nelle due fasi. Da che parte preferisce stare il sale?

3)

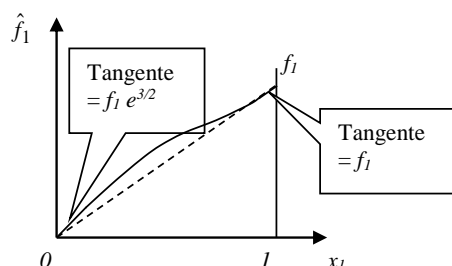
Sia data la seguente reazione: $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ con $\Delta_r h^\circ = 8\text{ kJ/mol}$, ritenuto pressoché costante con la temperatura. La costante di equilibrio a $T_1 = 300\text{ K}$ è pari a 15, cioè $K_{eq}(300\text{ K}) = 15$.

- a) Calcolare la temperatura T_2 a cui la costante di equilibrio è doppia, cioè $K_{eq}(T_2) = 30$.
- b) Calcolare il $\Delta_r s^\circ$, ritenuto costante con la temperatura.
- c) Discutere brevemente come l'aggiunta di un inerte gassoso possa influenzare la conversione di equilibrio a pressione costante

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 29 Gennaio 2019

1)

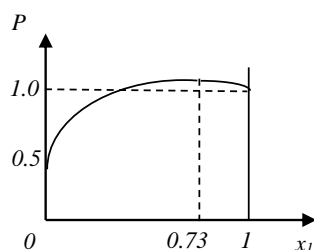


a) Essendo $\ln \gamma_1 = \Psi x_2^2$, otteniamo:

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1 \gamma_1 = f_1 x_1 \exp\left[\frac{3}{2}(1-x_1)^2\right]$$

representata qui di fianco, con $f_1 = P_1^{sat}$. La miscela liquida risulta miscibile per tutte le composizioni, poiché \hat{f}_1 è una funzione monotona della composizione, indicando che $d^2g/dx_1^2 > 0$ (condizione di stabilità). Infatti, una miscela liquida rappresentabile con la correlazione a parametro singolo è stabile quando $\Psi < 2$.

b) Dalla condizione:



$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1; \quad y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2; \quad x_1^{az} = y_1^{az}, \quad \text{otteniamo:}$$

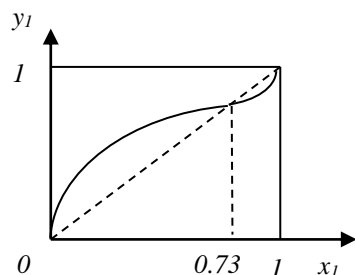
$$\ln\left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_2^{az}}{\gamma_1^{az}}\right) = \Psi(x_1^2 - x_2^2)^{az} = \Psi(2x_1^{az} - 1), \quad \text{da cui}$$

$$x_1^{az} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3} \ln 2 + 1 \right) = 0.73.$$

c) $P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = x_1 e^{\frac{3}{2}x_2^2} + \frac{1}{2} x_2 e^{\frac{3}{2}x_1^2}$

Questa curva presenta deviazioni positive dalla retta del caso ideale e ha un massimo in corrispondenza dell'azeotropo, con

$$P^{az} = \gamma_1^{az} P_1^{sat} = e^{\frac{3}{2}x_2^2} \times 1 = 1.12 \text{ bar}$$



d) $y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P} = \frac{x_1 e^{\frac{3}{2}(1-x_1)^2}}{x_1 e^{\frac{3}{2}(1-x_1)^2} + \frac{1}{2}(1-x_1) e^{\frac{3}{2}x_1^2}}.$

Si noti che per $x_1 < x_1^{az}$ il componente 1 è il più volatile, mentre per $x_1 > x_1^{az}$ il componente 2 è il più volatile, in accordo con la curva P - x vista nel punto c).

2)

All'equilibrio otteniamo, con ovvie notazioni:

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta \Rightarrow x_1^\alpha P_1^{sat} \gamma_1^\alpha = x_1^\beta P_1^{sat} \gamma_1^\beta \Rightarrow \exp\left[\Psi_{1\alpha}(1-x_1^\alpha)^2\right] x_1^\alpha = \exp\left[\Psi_{1\beta}(1-x_1^\beta)^2\right] x_1^\beta,$$

risolvibile con la condizione: $N_\alpha x_1^\alpha + N_\beta x_1^\beta = N_1$, che esprime la conservazione della massa del soluto, dove N_α , N_β e N_1 sono le moli dei solventi e del soluto.

Per piccole diluizioni, $x_I^\alpha, x_I^\beta \ll 1$, la relazione vista si semplifica in: $k_1^\alpha x_1^\alpha = k_1^\beta x_1^\beta$, dove $k_1^\alpha = \exp(\Psi_{1\alpha})$ e $k_1^\beta = \exp(\Psi_{1\beta})$ sono le costanti di Henry, e dunque:

$$\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{k_1^\beta}{k_1^\alpha} = \exp(\Psi_{1\beta} - \Psi_{1\alpha}) = e^{1.5} \cong 4.5$$

In genere, quando $\Psi_{1\alpha} < \Psi_{1\beta}$ troviamo: $x_I^\alpha > x_I^\beta$. Infatti, poiché all'aumentare di Ψ corrisponde una crescente "resistenza" dei due fluidi a mischiarsi, in questo caso il soluto (sale) "preferisce" mischiarsi col solvente α (acqua) piuttosto che con β (toluene).

3) a)

$$\ln\left(\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow T_2 = \left(\frac{R}{\Delta_r h^\circ} \ln\left(\frac{K_{eq}(T_1)}{K_{eq}(T_2)}\right) + \frac{1}{T_1}\right)^{-1} = 382.7 K$$

b)

$$\ln K_{eq}(T_1) = -\frac{\Delta_r g^\circ(T_1)}{RT_1} = -\frac{\Delta_r h^\circ - T_1 \Delta_r s^\circ}{RT_1} \Rightarrow \Delta_r s^\circ = R \ln K_{eq}(T_1) + \frac{\Delta_r h^\circ}{T_1} = +49.2 J / (mol * K)$$

c)

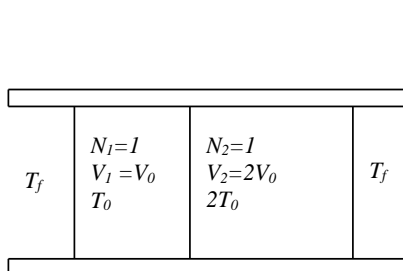
La reazione avviene senza aumento o diminuzione del numero di moli in fase gassosa. Trascurando gli effetti di composizione sui coefficienti di fugacità, l'equilibrio non è influenzato dalla pressione, ergo non è influenzato dalla presenza di un inerte gassoso.

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica Appello del 14 febbraio 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 2 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.



1)

Un cilindro chiuso e inizialmente isolato è diviso in due parti da una parete rigida e adiabatica, così che la parte sinistra del cilindro ha un volume $V_1 = V_0$, temperatura T_0 e contiene $N_1 = 1$ moli di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v = 3R/2$, mentre la parte destra ha un volume $V_2 = 2V_0$, temperatura $2T_0$ e $N_2 = 1$ moli dello stesso gas ideale. A questo punto, il sistema viene lasciato a contatto con una riserva termica a temperatura $T_f = (3/2)T_0$ finché si raggiunge l'equilibrio.

- Calcolate le pressioni iniziali, P_{1i} e P_{2i} e finali P_{1f} e P_{2f} prima e dopo il riscaldamento, in funzione di $P_0 = RT_0/V_0$.
 - Calcolate la quantità di calore Q fornita al sistema.
 - Calcolate le variazioni di entalpia e quelle di entropia, sia del gas che della riserva termica.
- A questo punto, a causa della differenza di pressione tra le due partizioni, la parete di separazione tra le due parti si rompe (la temperatura resta costante).
- Calcolate la pressione finale del gas P_{ff} .
 - Calcolate la variazione di entalpia.
 - Calcolate la variazione di entropia.

- 2) Ad una certa temperatura T , pressione $P=2$ bar e composizione $x_1=0.6$ una miscela binaria, con componenti 1 e 2 aventi pressioni di saturazione $P_1^{sat}(T)=1.47$ bar e $P_2^{sat}(T)=1$ bar, forma un azeotropo.
- Si determinino i coefficienti di attività γ_1^{az} e γ_2^{az} all'azeotropo.
 - Si verifichi che la miscela liquida sia descrivibile con una correlazione di Margules a parametro singolo Ψ , e si trovi Ψ alla temperatura T considerata. Hint: Si calcoli Ψ prima a partire da γ_1^{az} e poi a partire da γ_2^{az} e si verifichi che si trova (all'incirca) lo stesso risultato.
 - Si tracci un grafico qualitativo Pxy .
 - Si determini pressione e composizione del vapore in equilibrio col liquido per $x_1=0.2$.

Dati: i coefficienti di attività sono: $\gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2)$, ecc.

3) Si consideri una soluzione acquosa a 25°C contenente ioni Al^{3+} (0.3 mol/l) e Fe^{2+} (0.05 mol/l) in cui si immergono una barretta di alluminio ed una di ferro.

- Calcolare la costante di equilibrio della reazione di deposizione del ferro metallico e dissoluzione dell'alluminio.
- Determinare se tale reazione è spontanea nelle condizioni suddette.
- Quale valore deve assumere la concentrazione di alluminio III per avere una differenza di potenziale elettrico di 1.3 V?

DATI

$$E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V}$$

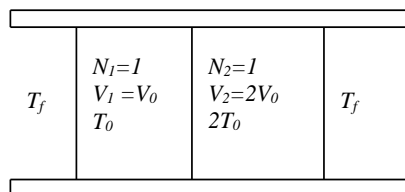
$$E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1.676 \text{ V}$$

Assumere attività pari alle concentrazioni molari.

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 14 febbraio 2019

1)
a) Si trova facilmente:



$$P_{1in} = RT_0/V_0 = P_0; \quad P_{2in} = R(2T_0)/2V_0 = P_0.$$

$$P_{1f} = \dots = (3/2) P_0; \quad P_{2f} = \dots = (3/4) P_0.$$

b) $Q = \Delta U = N_1 c_V (T_f - T_0) + N_2 c_V (T_f - 2T_0) = \dots = 0.$

c) $\Delta H = N_1 c_P (T_f - T_0) + N_2 c_P (T_f - 2T_0) = 0.$

$$\Delta S^{gas} = N_1 c_V \ln(T_f/T_0) + N_2 c_V \ln(T_f/2T_0) = 3R \ln 3 - (9/2)R \ln 2$$

$$\Delta S^{res} = -Q/T_f = 0$$

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{gas} + \Delta S^{res} = 3R \ln 3 - (9/2)R \ln 2$$

d) $P_{ff} = (N_1 + N_2) RT_f / (V_1 + V_2) = P_0$

e) $\Delta H_T = 0$ (trasformazione isoterma di gas ideale).

f) Possiamo utilizzare due metodi di soluzione. Nel primo, consideriamo l'espansione isoterma del gas di sinistra da V_0 a $3V_0$ e del gas di destra da $2V_0$ a $3V_0$, con: $\Delta S^{gas} = N_1 R \ln(3V_0/V_0) + N_2 R \ln(3V_0/2V_0) = R(2 \ln 3 - \ln 2).$

Nel secondo modo, il processo si divide idealmente in due parti: una trasformazione isoterma che porti le due pressioni ad uno stesso livello (si supponga ad esempio di rimuovere il fermo dalla parete di separazione così da poter scorrere liberamente) e una trasformazione isoterma isobara di mixing. Per entrambe le trasformazioni, non c'è variazione netta di energia interna (trasformazioni isoterme di gas ideale), né lavoro o calore scambiato con l'esterno, e dunque $\Delta S^{res} = 0$. Le variazioni di entropia sono:

$$\Delta S^{gas} = -N_1 R \ln(P_{ff}/P_{1f}) - N_2 R \ln(P_{ff}/P_{2f}) = \dots = 2R \ln 3 - 3R \ln 2.$$

$$\Delta S^{gas} = -(N_1 + N_2) R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) = 2R \ln 2. \quad (y_1 = y_2 = 1/2)$$

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{gas} = \Delta S^{gas} + \Delta S^{gas} = R(2 \ln 3 - \ln 2).$$

2)

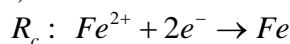
a) $y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}; \quad y_1^{az} = x_1^{az}; \quad \gamma_1^{az} = P / P_1^{sat} = 1.36; \quad \gamma_2^{az} = P / P_2^{sat} = 2.$

b) $\gamma_1^{az} = \exp(\Psi(x_2^{az})^2); \quad \Psi = \ln(\gamma_1^{az}) / (x_2^{az})^2 = 1.92 \text{ verifica: } \Psi = \ln(\gamma_2^{az}) / (x_1^{az})^2 = 1.92.$

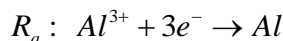
d) $\gamma_2 = 1.08; \gamma_1 = 3.42; \quad P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 1.87 \text{ bar}; \quad y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} / P = 0.54.$ Nota che, come deve essere, si trova: $y_1 > x_1$.

3)

a)



$$E_c^\circ = -0.44 \text{ V}$$



$$E_a^\circ = -1.676 \text{ V}$$

$$R = 3R_c - 2R_a: 3Fe^{2+} + 2Al \rightarrow 3Fe + 2Al^{3+} \quad \square E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = 1.236 \text{ V } n = 6$$

$$K_{eq} = \frac{C_{Al^{3+}}^2}{C_{Fe^{2+}}^3} = \exp\left(\frac{nF\Delta E^\circ}{RT}\right) = e^{288.8} = 2.7 \cdot 10^{125}$$

b)

$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{C_{Fe^{2+}}} = -0.478 \text{ V}$$

$$E_a = E_a^\circ - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{C_{Al^{3+}}} = -1.686 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_c - E_a = 1.208V > 0 \Rightarrow \text{spontanea}$$

c)

$$\Delta E = E_c - E_a \Rightarrow E_a = E_c - \Delta E = -0.478 - 1.3 = -1.778V$$

$$E_a = E_a^\circ - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{C_{Al^{3+}}} = -1.778V \Rightarrow C_{Al^{3+}} = \exp\left(\frac{3F}{RT}(E_a - E_a^\circ)\right) = 6.68 \cdot 10^{-6} \text{ mol / l}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 29 Marzo 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 2 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1)

1 mole di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v=R$ e condizioni iniziali di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume $4v_0$ (stato 1, con $4P_0v_0=RT_0$), è sottoposto al seguente ciclo refrigerante.

1-2: compressione adiabatica, finché il gas raggiunge la pressione $P_2=16P_0$.

2-3: raffreddamento isobaro, finché la temperatura ritorna al valore iniziale T_0 .

3-1: espansione isoterma, fino a ritornare allo stato iniziale 1.

a) Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .

b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, Q_{tot} , e di lavoro, W_{tot} , che il gas deve scambiare col mondo circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.

c) Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione, e la sua variazione alla fine del ciclo.

d) Supponendo che il raffreddamento isobaro non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.

2)

Una miscela binaria ha un'energia libera molare di eccesso $g^E = aPTx_1x_2$, dove a è una costante, T la temperatura, P la pressione e x_1x_2 sono le frazioni molari dei due componenti. Si calcoli:

a) Il volume molare di eccesso e il volume molare della miscela in funzione della composizione x_1 ;

b) L'entalpia molare di eccesso e l'entalpia molare della miscela.

c) I due potenziali chimici.

3)

Sia data la seguente reazione: $2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ con $\Delta_r h^\circ = -4$ kJ/mol, ritenuto pressoché costante con la temperatura. La costante di equilibrio è pari a 1.4 a $T_1 = 350$ K.

a) Calcolare la temperatura T_2 a cui la costante di equilibrio è pari a 3.0.

b) Calcolare il $\Delta_r s^\circ$, ritenuto costante con la temperatura.

c) Trascurando i coefficienti di fugacità, ritenuti unitari, per una miscela contenente solo A e B calcolare la frazione molare di B all'equilibrio a $T_1 = 350$ K e $P_1 = 1$ bar.

d) Calcolare la pressione P_2 per avere, a temperatura T_2 , la stessa frazione molare di B all'equilibrio calcolata al punto c).

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

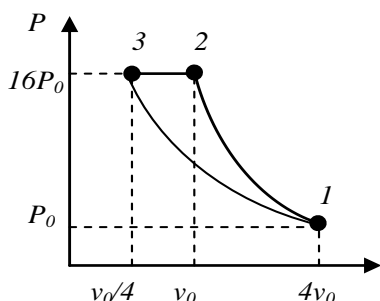
Correzione del compito d'esame del 29 Marzo 2019

1)

a) Punto 1: $P_1 = P_0$; $v_1 = 4v_0$; $T_1 = 4 P_0 v_0 / R = T_0$

Punto 2: $P_2 = 16P_0$; $P_2 v_2^\gamma = P_1 v_1^\gamma$, con $\gamma = c_P / c_V = 2 \Rightarrow v_2 = v_0$; $T_2 = 16 P_0 v_0 / R = 4T_0$.

Punto 3: $P_3 = P_2$; $T_3 = 4 P_0 v_0 / R = T_0$; $v_3 = v_0 / 4$.



b) 1-2: $q_{12} = 0 \Rightarrow u_2 - u_1 = c_V (T_2 - T_1) = w_{12} \Rightarrow w_{12} = 3RT_0$

2-3: $w_{23} = -16P_0 (-3v_0/4) = 3RT_0$; $u_3 - u_2 = -3RT_0 \Rightarrow q_{23} = -6RT_0$

3-1: $u_3 = u_1 \Rightarrow q_{31} = -w_{31} = \int P dv = RT_0 \int dv/v = RT_0 \ln 16 = 4RT_0 \ln 2$

$w_{qot} = -q_{tot} = RT_0 (6 - 4 \ln 2) > 0$ (è una macchina frigorifera)

$\Delta u_{tot} = 0$ (ovvio)

c) $s_2 - s_1 = 0$; $s_3 - s_2 = c_P \ln(T_3/T_2) = -4R \ln 2$; $s_1 - s_3 = R \ln(v_1/v_3) = R \ln 16 = 4R \ln 2$; $\Delta s_{tot} = 0$ (ovvio)

d) Supponendo che la trasformazione 2-3 avvenga cedendo calore ad una riserva termica a temperatura T_0 , la variazione di calore di tale riserva termica è pari a

$(s_3 - s_2)^{res} = -q_{23} / T_0 = 6R$ (positiva perché assorbe calore). Dunque la variazione di entropia totale durante la trasformazione 2-3 è pari a $(s_3 - s_2)^{gas} + (s_3 - s_2)^{res} = R(6 - 4 \ln 2) > 0$.

Si noti che durante la trasformazione di equilibrio 3-1 la riserva termica a temperatura T_0 cede un calore $-q_{31}$ e dunque la sua entropia diminuisce con $(s_1 - s_3)^{res} = -q_{31} / T_0 = -4R \ln 2$, così che $(s_1 - s_3)^{gas} + (s_1 - s_3)^{res} = 0$ (ovvio perché si tratta di una trasformazione di equilibrio). Dunque alla fine concludiamo che:

$$\Delta s_{tot} = (s_3 - s_2)^{gas} + (s_3 - s_2)^{res} = R(6 - 4 \ln 2) > 0.$$

2)

a) $g = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + aPTx_1 x_2$

$$v^E = \frac{\partial g^E}{\partial P} = aT x_1 x_2; \quad v = \frac{\partial g}{\partial P} = x_1 v_1 + x_2 v_2 + v^E; \quad v_i = \frac{\partial g_i}{\partial P}.$$

b) $h^E = -RT^2 \frac{\partial (g^E / RT)}{\partial T} = 0$; $h = -RT^2 \frac{\partial (g / RT)}{\partial T} = x_1 h_1 + x_2 h_2$; $h_i = -RT^2 \frac{\partial (g_i / RT)}{\partial T}.$

Oppure: $h^E = g^E + Ts^E$; $s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T} = -aP x_1 x_2 \Rightarrow h^E = 0.$

c) $\mu_1 = g_1 + RT \ln x_1 + aPTx_2^2$, $\mu_2 = g_2 + RT \ln x_2 + aPTx_1^2.$

3)

a) $\ln \left(\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} \right) = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow T_2 = \left(\frac{R}{\Delta_r h^\circ} \ln \left(\frac{K_{eq}(T_1)}{K_{eq}(T_2)} \right) + \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = 225.2 K$

b) $\ln K_{eq}(T_1) = -\frac{\Delta_r g^\circ(T_1)}{RT_1} = -\frac{\Delta_r h^\circ - T_1 \Delta_r s^\circ}{RT_1} \Rightarrow \Delta_r s^\circ = R \ln K_{eq}(T_1) + \frac{\Delta_r h^\circ}{T_1} = -8.63 J / (mol * K)$

c) $K_{eq} = \frac{x_B P}{((1-x_B)P)^2} = \frac{x_B}{(1-x_B)^2 P} \Rightarrow \frac{x_B}{(1-x_B)^2} = K_{eq} P \Rightarrow x_B = \frac{2K_{eq} P + 1 - \sqrt{4K_{eq} P + 1}}{2K_{eq} P}$

per $K_{eq} = 1.4$, $P = 1 \text{ bar} \Rightarrow x_B = 0.44$

d) basta che il rapporto $K_{eq} P$ resti costante: $K_{eq}(T_1) P_1 = K_{eq}(T_2) P_2 \Rightarrow P_2 = \frac{K_{eq}(T_1) P_1}{K_{eq}(T_2)} = 0.467 \text{ bar}$

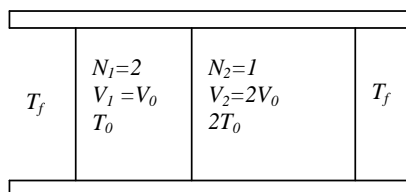
Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 04 giugno 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.



1)

Un cilindro chiuso e inizialmente isolato è diviso in due parti da una parete rigida e adiabatica, così che la parte sinistra del cilindro ha un volume $V_1 = V_0$, temperatura T_0 e contiene $N_1 = 2$ moli di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v = 3R/2$, mentre la parte destra ha un volume $V_2 = 2V_0$, temperatura $2T_0$ e $N_2 = 1$ moli dello stesso gas ideale. A questo punto, il sistema viene lasciato a contatto con una riserva termica a temperatura $T_f = (14/9)T_0$ finché si raggiunge l'equilibrio.

- Calcolate le pressioni iniziali, P_{1in} e P_{2in} e finali P_{1f} e P_{2f} prima e dopo il riscaldamento, in funzione di $P_0 = RT_0/V_0$.
 - Calcolate la quantità di calore Q fornita al sistema.
 - Calcolate le variazioni di entalpia e quelle di entropia, sia del gas che della riserva termica.
- A questo punto, a causa della differenza di pressione tra le due partizioni, la parete di separazione tra le due parti si rompe (la temperatura resta costante).
- Calcolate la pressione finale del gas P_{ff} .
 - Calcolate la variazione di entalpia del gas.
 - Calcolate la variazione di entropia del gas.

2) Si consideri una miscela liquida binaria la cui energia libera molare di eccesso è uguale a $g^E = RT_0 x_1 x_2$, con $T_0 = 700\text{K}$ (costante). Si determini la temperatura massima in cui la miscela liquida si separa in due fasi.

3) Sia data la seguente reazione: $3A_{(s)} + 2B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$. Le moli iniziali presenti nel reattore sono 6 mol di $A_{(s)}$, 5 mol $B_{(g)}$, 0 mol $C_{(g)}$. Facendo le opportune semplificazioni (da riportare esplicitamente) ed utilizzando i dati termodinamici sottostanti, calcolare:

- la costante di equilibrio a 243 K;
- il grado di avanzamento di equilibrio a 243 K e 10 bar;
- la pressione a cui, mantenendo fissa la temperatura, si mantenga lo stesso grado di avanzamento di equilibrio in presenza di 3 mol di un inerte $D_{(g)}$.

DATI

$$\Delta_r h_{f,A}^{\circ}(298\text{K}) = -50 \text{ kJ/mol}; s_A^{\circ}(298\text{K}) = 12 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_r h_{f,B}^{\circ}(298\text{K}) = +38 \text{ kJ/mol}; s_B^{\circ}(298\text{K}) = 130 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

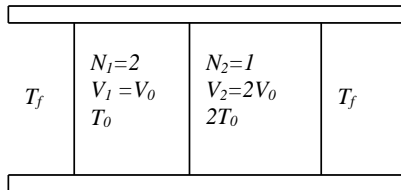
$$\Delta_r h_{f,C}^{\circ}(298\text{K}) = -100 \text{ kJ/mol}; s_C^{\circ}(298\text{K}) = 170 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_r h_{f,D}^{\circ}(298\text{K}) = -40 \text{ kJ/mol}; s_D^{\circ}(298\text{K}) = 210 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 04 Giugno 2019

1)



a) Si trova facilmente:

$$P_{1in} = 2 RT_0/V_0 = 2 P_0 ; \quad P_{2in} = R(2T_0)/2V_0 = P_0.$$

$$P_{1f} = \dots = (28/9) P_0 ; \quad P_{2f} = \dots = (7/9) P_0.$$

b) $Q = \Delta U = N_1 c_V (T_f - T_0) + N_2 c_V (T_f - 2T_0) = \dots = RT_0 = P_0 V_0.$

c) $\Delta H = N_1 c_P (T_f - T_0) + N_2 c_P (T_f - 2T_0) = (5/3) RT_0 = (5/3) P_0 V_0.$
 $\Delta S^{gas} = N_1 c_V \ln(T_f/T_0) + N_2 c_V \ln(T_f/2T_0) = \dots = 0.95R$
 $\Delta S^{res} = -Q/T_f = -(9/14) R = -0.64 R$
 $\Delta S^{tot} = \Delta S^{gas} + \Delta S^{res} = 0.31 R$

d) $P_{ff} = (N_1 + N_2) RT_f / (V_1 + V_2) = (14/9) P_0$

e) $\Delta H_T = 0$ (trasformazione isoterma di gas ideale).

f) Possiamo utilizzare due metodi di soluzione. Nel primo, consideriamo l'espansione isoterma del gas di sinistra da V_0 a $3V_0$ e del gas di destra da $2V_0$ a $3V_0$, ottenendo: $\Delta S_1^{gas} = N_1 R \ln(3V_0/V_0) + N_2 R \ln(3V_0/2V_0) = R(3 \ln 3 - \ln 2)$. Nel secondo modo, il processo si divide idealmente in due parti: una trasformazione isoterma che porti le due pressioni ad uno stesso livello (si supponga ad esempio di rimuovere il fermo dalla parete di separazione così da poter scorrere liberamente) e una trasformazione isoterma isobara di mixing. Per entrambe le trasformazioni, non c'è variazione netta di energia interna (trasformazioni isoterme di gas ideale), né lavoro o calore scambiato con l'esterno, e dunque $\Delta S^{res} = 0$. Le variazioni di entropia sono:

$$\Delta S_1^{gas} = -N_1 R \ln(P_{ff}/P_{1f}) - N_2 R \ln(P_{ff}/P_{2f}) = \dots = R \ln 2.$$

$$\Delta S_2^{gas} = -(N_1 + N_2) R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) = R(3 \ln 3 - 2 \ln 2).$$

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{gas} = \Delta S_1^{gas} + \Delta S_2^{gas} = R(3 \ln 3 - \ln 2) = 2.6 R$$

2)

La miscela si separa quando $(d^2 g/dx_1^2)_{TP} < 0$. La temperatura massima in cui la miscela si separa in due fasi è la temperatura critica, cioè quella massima (o minima) in cui $(d^2 g/dx_1^2)_{TP} = 0$. Nel caso in esame, poiché la miscela è "simmetrica", il suo punto critico ha composizione $x_1^C = x_2^C = 1/2$. Otteniamo:

$$\Delta g = g - (x_1 g_1 + x_2 g_2) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT_0 x_1 x_2$$

$$\left(\frac{d\Delta g}{dx_1} \right)_{T,P} = RT(\ln x_1 - \ln x_2) + a(1 - 2x_1) = RT \ln \frac{x_1}{x_2} + RT_0(1 - 2x_1)$$

$$\left(\frac{d^2 \Delta g}{dx_1^2} \right)_{T,P} = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) - 2RT_0 = \frac{RT}{x_1 x_2} - 2RT_0$$

e quindi, quando $x_1^C = x_2^C = 1/2$, si ha: $T^C = T_0/2 = 350K$.

Soluzione alternativa: sapendo che quando $RT_0 = RT\Psi$, dove Ψ è il parametro di Margules, il punto critico corrisponde a $\Psi_c = 2$, si ottiene il risultato qui ottenuto.

3) a)

$$\Delta_r h^\circ(298K) = \sum_{i=1}^n \Delta_r h_{f,i}^\circ(298K) = -26 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r s^\circ(298K) = \sum_{i=1}^n s_{i,0}^\circ(298K) = -126 \text{ J/(mol*K)}$$

$$\Delta_r g^\circ(T_1) \approx \Delta_r h^\circ(298K) - T_1 \Delta_r s^\circ(298K) = +4.62 \text{ kJ/mol a } T_1 = 243 \text{ K assumendo } \Delta_r h^\circ \text{ e } \Delta_r s^\circ \text{ costanti}$$

$$K_{eq}(T_1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ(T_1)}{RT_1}\right) = 0.102$$

b)

| | A | B | C | $\sum \text{gas}$ |
|-----------|------------|------------------------|---------------------|-------------------|
| v_i | -3 | -2 | +1 | -1 |
| $N_{i,0}$ | 6 | 5 | 0 | 5 |
| N_i | $6-3\zeta$ | $5-2\zeta$ | ζ | $5-\zeta$ |
| y_i | / | $(5-2\zeta)/(5-\zeta)$ | $(\zeta)/(5-\zeta)$ | 1 |

Assumendo gas ideali e considerando attività unitaria per specie solida A otteniamo:

$$\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = \frac{(y_C \tilde{P})}{(y_B \tilde{P})^2} = K_{eq} \Rightarrow \frac{\frac{(\zeta)}{(5-\zeta)}}{\frac{(5-2\zeta)^2}{(5-\zeta)^2}} \tilde{P}^{-1} = K_{eq} \Rightarrow \zeta_{eq} \approx 1.39$$

c)

| | A | B | C | D | $\sum \text{gas}$ |
|-----------|------------|------------------------|---------------------|---------------|-------------------|
| v_i | -3 | -2 | +1 | 0 | -1 |
| $N_{i,0}$ | 6 | 5 | 0 | 3 | 8 |
| N_i | $6-3\zeta$ | $5-2\zeta$ | ζ | 3 | $8-\zeta$ |
| y_i | / | $(5-2\zeta)/(8-\zeta)$ | $(\zeta)/(8-\zeta)$ | $3/(8-\zeta)$ | 1 |

$$\text{per } \zeta_{eq} = 1.39, 3 \text{ mol inerte } (N_0 = 8) \rightarrow K_{eq}(T_1) \tilde{P} = \frac{\frac{(1.39)}{(8-1.39)}}{\frac{(8-2 \cdot 1.39)^2}{(8-1.39)^2}} \Rightarrow \tilde{P} = 18.3 \text{ bar}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica Appello del 25 Giugno 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 2 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1. (15 punti) Si consideri una miscela liquida binaria. A una temperatura T data sappiamo che l'energia libera molare di eccesso è data da: $g^E = RT \Psi(T) x_1 x_2$, dove $\Psi(T) = -1$. Alla stessa temperatura si misura $P_1^{sat} = 1 \text{ bar}$ e $P_2^{sat} = 3 \text{ bar}$ (entrambe lontane dalle rispettive pressioni critiche).

- a) Si determini e poi si rappresenti qualitativamente la fugacità di miscela del componente 1, \hat{f}_1 in funzione di x_1 . Cosa succede nei pressi di $x_1=1$ e di $x_1=0$? La miscela si separa in due fasi?
- b) Supponendo che la miscela liquida sia in equilibrio con la fase vapore, si determini la composizione dell'azeotropo, se ce n'è uno.
- c) Si tracci qualitativamente la curva P - x dei punti di bolla.
- d) Si tracci qualitativamente la curva y - x .

2. (5 punti)

Sapendo che a 2000 metri di quota, misuriamo (approssimativamente) una pressione di 0.78 bar e una temperatura di ebollizione dell'acqua di 93°C, si valuti in prima approssimazione l'entalpia di evaporazione dell'acqua, confrontandola poi con il suo valore sperimentale $\Delta h^{lv} = 40.8 \text{ kJ/mol}$.
Dati: $R = 8.31 \text{ J/mol K}$.

3. (10 punti)

Si consideri una soluzione acquosa a 25 °C contenente ioni Cu^+ (0.007 mol/l) e Ni^{2+} (0.2 mol/l) in cui si immergono dei piccoli pezzetti di rame e nickel metallici.

- a) Calcolare la costante di equilibrio della reazione di deposizione del nickel metallico e dissoluzione del rame.
- b) Determinare se tale reazione è spontanea nelle condizioni suddette.
- c) Quale valore deve assumere la concentrazione di Cu^+ per rendere la reazione favorita?

DATI

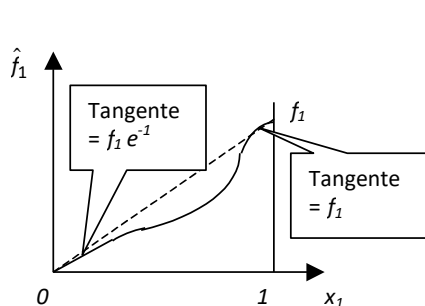
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.257 \text{ V}$$

Assumere attività pari alle concentrazioni molari.

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 25 Giugno 2019



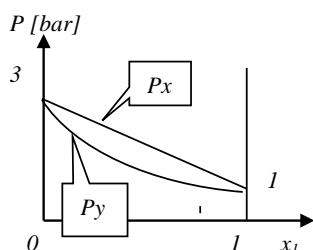
1)

a) Essendo $\ln \gamma_1 = \Psi x_2^2$, otteniamo:

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1 \gamma_1 = f_1 x_1 \exp \left[-(1-x_1)^2 \right]$$

rappresentata qui di fianco, con $f_1 = P_1^{sat}$. La miscela liquida risulta miscibile per tutte le composizioni, poiché \hat{f}_1 è una funzione monotona della composizione x_1 , indicando che $d^2 g / dx_1^2 > 0$ (condizione di stabilità). Infatti, una miscela liquida rappresentabile con la correlazione a parametro singolo è

stabile quando $\Psi > 2$.



b) Dalla condizione:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1; \quad y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2; \quad x_1^{az} = y_1^{az}, \quad \text{otteniamo:}$$

$$\ln(P_1^{sat} / P_2^{sat}) = \ln(\gamma_2^{az} / \gamma_1^{az}) = \Psi(x_1^2 - x_2^2)^{az} = \Psi(2x_1^{az} - 1), \quad \text{da cui}$$

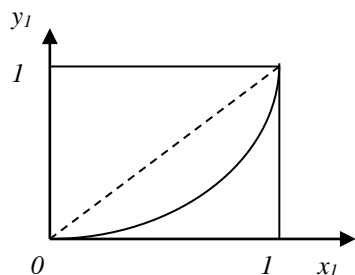
$$x_1^{az} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + 1 \right) = \frac{1}{2} (\ln 3 + 1) > 1. \quad \text{L'azeotropo NON C'E'}$$

(L'esistenza dell'azeotropo si può provare applicando il criterio trovato nell'esercizio **E9.01**).

c) Le curve P_x e P_y , rappresentate in figura, sono monotonicamente decrescenti poiché il componente 1 è il meno volatile.

$$d) \quad y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P} = \frac{x_1 e^{-(1-x_1)^2}}{x_1 e^{-(1-x_1)^2} + 3(1-x_1) e^{-x_1^2}}.$$

Si noti che $x_1 > y_1$ poiché il componente 1 è il meno volatile.



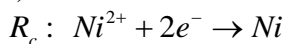
2)

Dall'equazione di Clausius-Clapeyron, $\ln(P_2/P_1) = \Delta h^{lv} / R(1/T_1 - 1/T_2)$,

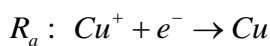
si ha: $\ln(P_2/P_1) = 0.2485$ e $(1/T_1 - 1/T_2) = 5.13 \times 10^{-5} K^{-1}$ (T in Kelvin), da cui: $\Delta h^{lv} / R = 4846 K$ e $\Delta h^{lv} = 4846 K \times 8.31 J / mole K = 40.3 kJ / mole$ (in buon accordo col dato sperimentale).

3)

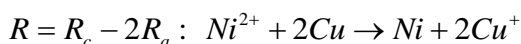
a)



$$E_c^\circ = -0.257 V$$



$$E_a^\circ = 0.52 V$$



$$\Delta E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = -0.777 V \quad n = 2$$

$$K_{eq} = \frac{C_{Cu^+}^2}{C_{Ni^{2+}}} = \exp \left(\frac{nF \Delta E^\circ}{RT} \right) = 5.2 \cdot 10^{-27}$$

b)

$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{C_{Ni^{2+}}} = -0.277 V$$

$$E_a = E_a^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{C_{Cu^+}} = +0.393V$$

$$\Delta E = E_c - E_a = -0.67V < 0 \Rightarrow \text{non spontanea}$$

c)

$$K_a = \frac{C_{Cu^+}^2}{C_{Ni^{2+}}} < K_{eq} \Rightarrow C_{Cu^+} < \sqrt{K_{eq} C_{Ni^{2+}}} = \sqrt{5.2 \cdot 10^{-27} \cdot 0.2} = 3.22 \cdot 10^{-14} \text{ mol / l}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 16 Luglio 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1) *1 mole* di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v = R$ e condizioni di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume v_0 (stato 1) è sottoposto alle seguenti trasformazioni:

1-2: riscaldamento isovolumico fino ad una temperatura $T_2 = 2T_0$.

2-3: compressione isoterma fino ad una pressione $P_3 = 4P_0$.

3-4: espansione adiabatica fino ad una pressione P_0 .

4-1: ritorno al punto 1 con una trasformazione a pressione costante.

Hint: controllare bene dove sta il punto 1!!!

- a) Si determinino temperatura, pressione e volume del gas negli stati 1, 2, 3 e 4, rappresentando il ciclo in un grafico P - v . Si tratta di un ciclo frigorifero o di una macchina termica?
- b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, si calcoli la quantità di calore Q_{tot} e di lavoro W_{tot} che il gas deve scambiare con l'ambiente per completare il ciclo.
- c) Si determini la variazione di entropia del gas e dell'ambiente per ogni trasformazione, supposta ideale, ovvero reversibile. Si calcoli la variazione totale di entropia alla fine del ciclo.
- d) Supponendo che il riscaldamento isovolumico non sia una trasformazione di equilibrio, ma abbia invece luogo ponendo il sistema a contatto con una singola sorgente di calore a temperatura $2T_0$, si calcoli la variazione totale di entropia del gas e dell'ambiente.
- e) In quest'ultimo caso, si calcoli la quantità di calore Q_{tot} e di lavoro W_{tot} che il gas deve scambiare con l'ambiente per completare il ciclo.

2) Ad una certa temperatura T , pressione $P = 1 \text{ bar}$ e composizione $x_1 = 0.5$ una miscela binaria, con componenti 1 e 2 aventi pressioni di saturazione $P_1^{sat}(T) = P_2^{sat}(T) = 2 \text{ bar}$, forma un azeotropo.

- a) Si determinino i coefficienti di attività γ_1^{az} e γ_2^{az} all'azeotropo.
- b) Supponendo che la miscela liquida sia descrivibile con una correlazione di Margules a parametro singolo Ψ , si trovi Ψ alla temperatura T considerata.
- c) Si determinino pressione e composizione del vapore in equilibrio col liquido per $x_1 = 0.2$.

Dati: i coefficienti di attività sono: $\gamma_1 = \exp(\Psi x_2^2)$, ecc.

3)

Abbiamo a disposizione due soluzioni di CuSO_4 , ciascuna di volume 2 l e di concentrazioni rispettivamente 0.2 mol/l e $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, e due elettrodi di rame a 25°C , da disporre in modo da creare una cella elettrochimica.

- a) Calcolare la differenza di potenziale agli elettrodi e definire quale dei due è il catodo.
- b) Supponendo di collegare elettricamente gli elettrodi, calcolare la carica generata fino a che la differenza di potenziale non è pari a 0.05 V .
- c) Calcolare le concentrazioni nelle condizioni di equilibrio alla scarica completa della cella.

DATI

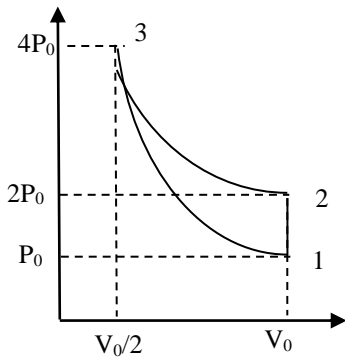
$$E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$$

Assumere attività pari alle concentrazioni molari.

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 16 Luglio 2019



1)

a) Vedi figura. Il punto 4 coincide col punto 1. Ciclo frigorifero.

b) $Q_{12} = RT_0$; $W_{12} = 0$; $U_2 - U_1 = RT_0$.
 $Q_{23} = -2RT_0 \ln 2$; $W_{23} = 2RT_0 \ln 2$; $U_3 - U_2 = 0$.
 $Q_{31} = 0$; $U_1 - U_3 = -RT_0$; $W_{31} = -RT_0$.
 $Q_{tot} = -W_{tot} = RT_0 (-2 \ln 2 + 1) < 0$.

c) $\Delta S_{tot} = 0$.

d) $\Delta S_{12, gas} = R \ln 2$; $\Delta S_{12, res} = -Q_{12} / (2T_0) = -R/2$. $\Delta S_{tot} = R (\ln 2 - 1/2) > 0$.

e) Lo stesso del punto b).

2)

a) $y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$; $y_1^{az} = x_1^{az}$; $\gamma_1^{az} = P / P_1^{sat} = 0.5 = \gamma_2^{az}$.

b) $\gamma_1^{az} = \exp(\Psi(x_2^{az})^2)$; $\Psi = \ln(\gamma_1^{az}) / (x_2^{az})^2 = -2.77$.

c) $\gamma_1 = 0.17$; $\gamma_2 = 0.90$; $P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 1.5 \text{ bar}$; $y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} / P = 0.045$.
 (ovviamente qui $y_1 < x_1$)

3)



$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0}}{C_{cat,0}} \right) = 0.077 \text{ V}, \text{ il catodo \u00e8 l'elettrodo esposto alla soluzione pi\u00f9 concentrata}$$

b) Definito ζ come grado di avanzamento molare:

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0} + \zeta / V}{C_{cat,0} - \zeta / V} \right) = 0.05 \Rightarrow \frac{C_{an,0} + \zeta / V}{C_{cat,0} - \zeta / V} = \underbrace{\exp \left(-\frac{nF \Delta E}{RT} \right)}_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \zeta = V \cdot \frac{\alpha C_{cat,0} - C_{an,0}}{\alpha + 1} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Per la stechiometria, ad un grado di avanzamento unitario corrispondono 2 moli di elettroni, quindi:

$$q = N_e F = |v_e| \zeta F = 1351 \text{ C}$$

c)

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0} + \zeta_{eq} / V}{C_{cat,0} - \zeta_{eq} / V} \right) = 0 \Rightarrow C_{an,0} + \zeta_{eq} / V = C_{cat,0} - \zeta_{eq} / V = C_{eq}$$

$$\Rightarrow \zeta_{eq} = V \frac{C_{cat,0} - C_{an,0}}{2} = 0.1995 \text{ mol} \Rightarrow C_{eq} = 0.10025 \text{ mol / l}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 13 Settembre 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1)

1 mole di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v = 3R/2$ e condizioni iniziali di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume δv_0 (stato 1, con $\delta P_0 v_0 = RT_0$), è sottoposto al seguente ciclo termico.

1-2: compressione isoterma, finché il gas raggiunge il volume $v_2 = v_0/4$.

2-3: riscaldamento isobaro, fino a raggiungere il punto 3.

3-1: espansione adiabatica, fino a ritornare allo stato iniziale 1.

a) Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .

b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, Q_{tot} , e di lavoro, W_{tot} , che il gas deve scambiare col mondo circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.

c) Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione, e la sua variazione alla fine del ciclo.

d) Supponendo che il raffreddamento isobaro non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.

2)

Una miscela binaria ha un'energia libera molare di eccesso $g^E = aPTx_1x_2$, dove a è una costante, T la temperatura, P la pressione e x_1x_2 sono le frazioni molari dei due componenti. Si calcoli:

a) Il volume molare di eccesso e il volume molare della miscela in funzione della composizione x_1 ;

b) L'entalpia molare di eccesso e l'entalpia molare della miscela.

c) I due potenziali chimici.

3)

Una cella a combustibile sfrutta la reazione tra idrogeno ed ossigeno per produrre acqua allo stato gassoso. Facendo opportune ipotesi semplificative di calcolo, determinare:

a) la temperatura a cui l'efficienza massima della cella (calcolata rispetto al calore di reazione) è pari a 80%;

b) la temperatura T a cui un ipotetico ciclo di Carnot operante tra T e $T_L = 50^\circ\text{C}$ ha un'efficienza superiore rispetto all'efficienza della cella a combustibile.

DATI

$\Delta_f h^\circ(298\text{K}) = -241.827 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r g^\circ(298\text{K}) = -228.610 \text{ kJ/mol}$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 13 Settembre 2019

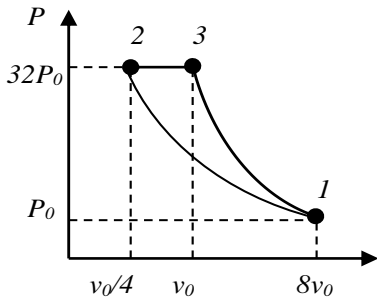
1)

a) Punto 1: $P_1 = P_0$; $v_1 = 8v_0$; $T_1 = 8 P_0 v_0 / R = T_0$

Punto 2: $T_2 = T_0$; $v_2 = v_0/4$; $P_2 = 4 R T_0 / v_0 = 32 P_0$

Punto 3: $P_3 = P_2 = 32 P_0$. $P_3 v_3^\gamma = P_1 v_1^\gamma$, con $\gamma = c_p/c_v = 5/3$; $32 P_0 v_3^{5/3} = P_0 (8v_0)^{5/3} = 32 P_0 v_0^{5/3}$;

Dunque: $v_3 = v_0$; $T_3 = 4T_0$.



b) 1-2: $u_2 = u_1 \Rightarrow q_{12} = -w_{12} = \int P dv = RT \int dv/v = -RT_0 \ln 32 = -5RT_0 \ln 2$

2-3: $w_{23} = -32P_0 (3v_0/4) = -3RT_0$; $u_3 - u_2 = (9/2)RT_0 \Rightarrow q_{23} = (15/2)RT_0 (=c_p \Delta T)$

3-1: $q_{31} = 0 \Rightarrow u_1 - u_3 = c_v (T_1 - T_3) = w_{31} = -(9/2)RT_0$

$w_{tot} = -q_{tot} = -RT_0 (15/2 - 5 \ln 2) < 0$ (è un motore termico)

$\Delta u_{tot} = 0$ (ovvio)

c) $s_2 - s_1 = R \ln(v_2/v_1) = -R \ln 32 = -5R \ln 2$; $s_3 - s_2 = c_p \ln(T_3/T_2) = 5R \ln 2$;

$s_1 - s_3 = 0$; $\Delta s_{tot} = 0$ (ovvio)

d) Supponendo che la trasformazione 2-3 avvenga assorbendo calore da una riserva termica a temperatura $4T_0$, la variazione di calore di tale riserva termica è pari a $(s_3 - s_2)^{res} = -q_{23}/4T_0 = -(15/8)R$ (negativa perché il serbatoio assorbe calore). Dunque la variazione di entropia totale durante la trasformazione 2-3 è pari a $(s_3 - s_2)^{gas} + (s_3 - s_2)^{res} = R(5 \ln 2 - 15/8) = 1.59 R > 0$.

Si noti che durante la trasformazione di equilibrio 1-2 la riserva termica a temperatura T_0 assorbe un calore $-q_{12}$ e dunque la sua entropia aumenta con $(s_2 - s_1)^{res} = -q_{12}/T_0 = 5R \ln 2$, così che $(s_1 - s_3)^{gas} + (s_1 - s_3)^{res} = 0$ (ovvio perché si tratta di una trasformazione di equilibrio). Dunque alla fine concludiamo che:

$$\Delta s_{tot} = (s_3 - s_2)^{gas} + (s_3 - s_2)^{res} = R(5 \ln 2 - 15/8) = 1.59 R > 0.$$

2)

$$a) \quad g = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + aPTx_1 x_2$$

$$v^E = \frac{\partial g^E}{\partial P} = aTx_1 x_2; \quad v = \frac{\partial g}{\partial P} = x_1 v_1 + x_2 v_2 + v^E; \quad v_i = \frac{\partial g_i}{\partial P}.$$

$$b) \quad h^E = -RT^2 \frac{\partial(g^E/RT)}{\partial T} = 0; \quad h = -RT^2 \frac{\partial(g/RT)}{\partial T} = x_1 h_1 + x_2 h_2; \quad h_i = -RT^2 \frac{\partial(g_i/RT)}{\partial T}.$$

$$\text{Oppure: } h^E = g^E + Ts^E; \quad s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T} = -aPx_1 x_2 \Rightarrow h^E = 0.$$

$$c) \quad \mu_1 = g_1 + RT \ln x_1 + aPTx_2^2, \quad \mu_2 = g_2 + RT \ln x_2 + aPTx_1^2.$$

3)

$$a) \quad \Delta_r g^\circ(T_0) = \Delta_r h^\circ(T_0) - T_0 \Delta_r s^\circ(T_0) \Rightarrow \Delta_r s^\circ(T_0) = \frac{\Delta_r h^\circ(T_0) - \Delta_r g^\circ(T_0)}{T_0} = -44.35 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

Assumiamo $\Delta_r h^\circ$ e $\Delta_r s^\circ$ costanti con T.

$$\eta_H^{\max}(T) = \frac{-\Delta_r g^\circ(T)}{-\Delta_r h^\circ(T)} = \frac{\Delta_r h^\circ(T_0) - T \Delta_r s^\circ(T_0)}{\Delta_r h^\circ(T_0)} = 0.8 \Rightarrow T = \frac{\Delta_r h^\circ(T_0)}{\Delta_r s^\circ(T_0)} (1 - \eta_H^{\max}) = 1090 \text{ K} = 817^\circ \text{C}$$

$$b) \quad \eta_H^{\max}(T) = \frac{\Delta_r h^\circ(T_0) - T \Delta_r s^\circ(T_0)}{\Delta_r h^\circ(T_0)} < \eta_C^{\max}(T) = 1 - \frac{T_L}{T} \quad \text{con } T_L = 50^\circ \text{C} = 323 \text{ K}$$

$$1 - \frac{\Delta_r s^\circ(T_0)}{\Delta_r h^\circ(T_0)} T < 1 - \frac{T_L}{T} \Rightarrow T > \sqrt{T_L \frac{\Delta_r h^\circ(T_0)}{\Delta_r s^\circ(T_0)}} = 1327 \text{ K} = 1054^\circ \text{C}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 03 Novembre 2019

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1. Si consideri una miscela liquida binaria. A una temperatura T data sappiamo che l'energia libera molare di eccesso è data da: $g^E = RT \Psi(T) x_1 x_2$, dove $\Psi(T) = -1$. Alla stessa temperatura si misura $P_1^{sat} = 2 \text{ bar}$ e $P_2^{sat} = 1 \text{ bar}$.
 - a) Si determini e poi si rappresenti qualitativamente la fugacità di miscela del componente 1, \hat{f}_1 in funzione di x_1 . Cosa succede nei pressi di $x_1=1$ e di $x_1=0$? La miscela si separa in due fasi?
 - b) Supponendo che la miscela liquida sia in equilibrio con la fase vapore, si determini la composizione dell'azeotropo, se ce n'è uno.
 - c) Si tracci qualitativamente la curva P - x dei punti di bolla.
 - d) Si tracci qualitativamente la curva y - x .
2. Sapendo che a 2000 metri di quota, misuriamo (approssimativamente) una pressione di 0.78 bar e una temperatura di ebollizione dell'acqua di 93°C, si valuti in prima approssimazione l'entalpia di evaporazione dell'acqua, confrontandola poi con il suo valore sperimentale $\Delta h^{lv} = 40.8 \text{ kJ/mol}$.
Dati: $R = 8.31 \text{ J/mol K}$.
3. Abbiamo a disposizione due soluzioni di $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, una di 2 l e di concentrazione 0.3 mol/l ed una di 4 l di concentrazione 10^{-4} mol/l , e due elettrodi di ferro metallico a 25 °C, da disporre in modo da creare una cella elettrochimica.
 - a. Calcolare la differenza di potenziale agli elettrodi e definire quale dei due è il catodo.
 - b. Supponendo di collegare elettricamente gli elettrodi, calcolare la carica generata fino a che la differenza di potenziale non è pari a 0.02 V.
 - c. Calcolare le concentrazioni nelle condizioni di equilibrio alla scarica completa della cella.

DATI

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44 \text{ V}$$

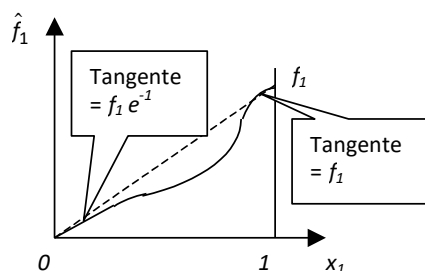
$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0.036 \text{ V}$$

Assumere attività pari alle concentrazioni molari.

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 03 Novembre 2019

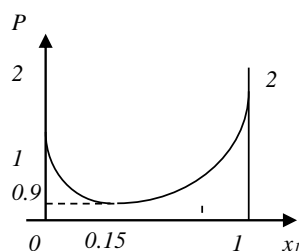
1)



a) Essendo $\ln \gamma_1 = \Psi x_2^2$, otteniamo:

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1 \gamma_1 = f_1 x_1 \exp \left[-(1-x_1)^2 \right]$$

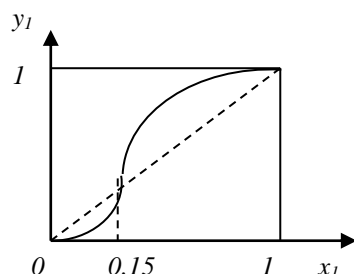
rappresentata qui di fianco. La miscela liquida risulta miscibile per tutte le composizioni, poiché \hat{f}_1 è una funzione monotona della composizione x_1 , indicando che $d^2 g/dx_1^2 > 0$ (condizione di stabilità). Infatti, una miscela liquida rappresentabile con la correlazione a parametro singolo è stabile quando $\Psi > 2$.



b) Da: $y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1$; $y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2$; $x_1^{az} = y_1^{az}$, otteniamo:

$$\ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) = \ln \left(\frac{\gamma_2^{az}}{\gamma_1^{az}} \right) = \Psi (x_1^2 - x_2^2)^{az} = \Psi (2x_1^{az} - 1), \text{ da cui}$$

$$x_1^{az} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + 1 \right) = \frac{1}{2} (1 - \ln 2) = 0.15 < 1. \text{ L'azeotropo C'E'}$$



c) $P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 2x_1 e^{-x_2^2} + x_2 e^{-x_1^2}$ Questa curva ha un minimo all'azeotropo.

$$d) y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P} = \frac{x_1 e^{-(1-x_1)^2}}{x_1 e^{-(1-x_1)^2} + 2(1-x_1) e^{-x_1^2}}$$

Si noti che $x_1 > y_1$ alla sinistra della composizione dell'azeotropo poiché il componente 1 è il meno volatile, e viceversa nella regione a destra..

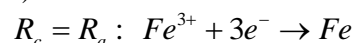
2)

Dall'equazione di Clausius-Clapeyron, $\ln(P_2/P_1) = \Delta h^{lv}/R(1/T_1 - 1/T_2)$, si ha:

$\ln(P_2/P_1) = 0.2485$ e $(1/T_1 - 1/T_2) = 5.13 \times 10^{-5} K^{-1}$ (T in Kelvin), da cui: $\Delta h^{lv}/R = 4846 K$ e $\Delta h^{lv} = 4846 K \times 8.31 J/moleK = 40.3 kJ/mole$ (in buon accordo col dato sperimentale).

3)

a)



$$\Delta E^\circ = 0 V \quad n = 3$$

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0}}{C_{cat,0}} \right) = 0.0685 V, \text{ il catodo è l'elettrodo esposto alla soluzione più concentrata}$$

b)

Definito ζ come grado di avanzamento molare:

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0} + \zeta / V_{an}}{C_{cat,0} - \zeta / V_{cat}} \right) = 0.02 \text{ V} \Rightarrow \frac{C_{an,0} + \zeta / V_{an}}{C_{cat,0} - \zeta / V_{cat}} = \underbrace{\exp \left(-\frac{nF \Delta E}{RT} \right)}_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \zeta = \frac{\alpha C_{cat,0} - C_{an,0}}{\frac{1}{V_{an}} + \frac{\alpha}{V_{cat}}} = 0.09686 \text{ mol}$$

Per la stechiometria, ad un grado di avanzamento unitario corrispondono 3 moli di elettroni, quindi:

$$q = N_e F = |v_e| \zeta F = 28037 C$$

c) Si usa la stessa relazione in b) ma ponendo $\Delta E = 0 \text{ V}$ (ovvero, $\alpha = 1$):

$$\zeta_{eq} = \frac{C_{cat,0} - C_{an,0}}{\frac{1}{V_{an}} + \frac{1}{V_{cat}}} = 0.39986 \text{ mol} \Rightarrow C_{eq} = C_{cat,0} - \frac{\zeta_{eq}}{V_{cat}} = C_{an,0} + \frac{\zeta_{eq}}{V_{an}} = 0.10007 \text{ mol} / l$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 08 Gennaio 2020

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri né di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1)

1 mole di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v=R$ e condizioni iniziali di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume v_0 (stato 1), è sottoposto al seguente ciclo:

1-2: compressione isobara finché il gas raggiunge il volume $v_2=v_0/2$.

2-3: espansione iso-volumica, finché la temperatura ritorna al valore iniziale T_0 .

3-1: Espansione isoterma, fino a ritornare allo stato iniziale 1.

a) Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .

b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, q_{tot} , e di lavoro, w_{tot} , che il gas deve scambiare col mondo circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.

c) Si calcoli l'efficienza del ciclo, confrontandola con quella di un ciclo di Carnot tra la temperatura massima T_0 e quella minima T_2 .

d) Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione, e la sua variazione alla fine del ciclo.

e) Supponendo che la espansione iso-volumetrica non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.

2)

Si aggiunga a due liquidi immiscibili, acqua (α) e toluene (β), un terzo componente, ovvero un sale (1), miscibile sia con α che con β . Si supponga che le miscele 1- α e 1- β siano descrivibili con correlazioni di Margules a parametro singolo, $\psi_{1\alpha} = -1$ e $\psi_{1\beta} = 1$.

a) Si formuli la condizione di equilibrio tra le fugacità.

b) Nel caso di soluto diluito, con $x_1 \ll 1$, si determini il coefficiente di partizione, cioè il rapporto tra le concentrazioni di sale nelle due fasi. Da che parte preferisce stare il sale?

3)

Due reazioni di combustione, identificate come A e B, sono possibili candidate ad essere utilizzate in una cella a combustibile.

a) Fornire dei criteri, basati sull'efficienza rispetto al calore di reazione, per selezionare quella migliore.

b) Selezionata la migliore delle due, determinarne la sua efficienza a $T = 500$ K.

c) Discutere la fattibilità di un motore termico ideale, con rendimento pari al ciclo di Carnot operante tra $T = 500$ K e T_L (da determinare), avente la stessa efficienza della cella a combustibile.

d) Determinare la temperatura T_i a cui tale motore termico ha un'efficienza superiore rispetto all'efficienza della cella a combustibile, posto $T_L = 30$ °C.

DATI

$$\Delta_r h^\circ_A(298K) = -180 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_r s^\circ_A(298K) = -60 \text{ J/(mol*K)}$$

$$\Delta_r h^\circ_B(298K) = -160 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_r s^\circ_B(298K) = -55 \text{ J/(mol*K)}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 08 Gennaio 2020

1)

a)

Punto 1: $P_1 = P_0$; $v_1 = v_0$; $T_1 = P_0 v_0 / R = T_0$

Punto 2: $P_2 = P_0$; $v_2 = v_0$; $T_2 = P_0 v_0 / 2R = T_0/2$.

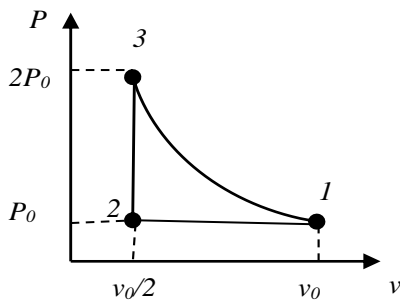
Punto 3: $v_3 = v_0$; $T_3 = T_0$; $P_3 = 2P_0$

b)

1-2: $w_{12} = RT_0/2$; $\Delta u_{12} = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1) = -RT_0/2$; $q_{12} = \Delta u - w = -RT_0$.

2-3: $w_{23} = 0$; $u_3 - u_2 = RT_0/2$; $q_{23} = RT_0/2$.

3-1: $u_3 = u_1 \Rightarrow q_{31} = -w_{31} = \int P dv = RT_0 \ln 2$



$$w_{tot} = -q_{tot} = -RT_0 (\ln 2 - 1/2) < 0 \text{ (è una motore termico)}$$

$$\Delta u_{tot} = 0 \text{ (ovvio)}$$

c)

$$\eta = |w_{tot}| / |q_{in}| = |w_{tot}| / |q_{23} + q_{31}| = (\ln 2 - 1/2) / (\ln 2 + 1/2) = 0.16$$

$$\eta_{max} = 1 - T_0/2T_0 = 0.5.$$

d)

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) = -2R \ln 2; \quad s_3 - s_2 = R \ln 2; \quad s_1 - s_3 = R \ln(v_1/v_3) = R \ln 2;$$

$$\Delta s_{tot} = 0 \text{ (ovvio)}.$$

e)

Supponendo che la trasformazione 2-3 avvenga assorbendo calore da una riserva termica a temperatura T_0 a volume costante, la variazione di entropia di tale riserva termica è pari a $(s_3 - s_2)^{res} = -q_{23} / T_0 = -R/2$ (negativa perché cede calore). Dunque la variazione di entropia totale durante la trasformazione 2-3 è $(s_3 - s_2)^{gas} + (s_3 - s_2)^{res} = R (\ln 2 - 1/2) = 0.19 R > 0$.

2)

All'equilibrio otteniamo, con ovvie notazioni:

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta \Rightarrow x_1^\alpha P_1^{sat} \gamma_1^\alpha = x_1^\beta P_1^{sat} \gamma_1^\beta \Rightarrow \exp[\Psi_{1\alpha} (1 - x_1^\alpha)^2] x_1^\alpha = \exp[\Psi_{1\beta} (1 - x_1^\beta)^2] x_1^\beta,$$

risolvibile con la condizione: $N_\alpha x_1^\alpha + N_\beta x_1^\beta = N_1$, che esprime la conservazione della massa del soluto, dove N_α , N_β e N_1 sono le moli dei solventi e del soluto.

Per piccole diluizioni, $x_1^\alpha, x_1^\beta \ll 1$, la relazione vista si semplifica in: $k_1^\alpha x_1^\alpha = k_1^\beta x_1^\beta$, dove $k_1^\alpha = \exp(\Psi_{1\alpha})$ e $k_1^\beta = \exp(\Psi_{1\beta})$ sono le costanti di Henry, e dunque:

$$\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{k_1^\beta}{k_1^\alpha} = \exp(\Psi_{1\beta} - \Psi_{1\alpha}) = e^2 \cong 7.4.$$

In genere, quando $\Psi_{1\alpha} < 0$ e $\Psi_{1\beta} > 0$, troviamo: $x_1^\alpha / x_1^\beta > 1$. Infatti, poiché all'aumentare di Ψ corrisponde una crescente "resistenza" dei due fluidi a mischiarsi, in questo caso il soluto (sale) "preferisce" mischiarsi col solvente α (acqua) piuttosto che con β (toluene).

3)

a)

$$\eta_{H,i}^{\max}(T) = \frac{-\Delta_r g_i^\circ(T)}{-\Delta_r h_i^\circ(T)} = \frac{\Delta_r h_i^\circ(T_0) - T \Delta_r s_i^\circ(T_0)}{\Delta_r h_i^\circ(T_0)} = 1 - \frac{\Delta_r s_i^\circ(T_0)}{\Delta_r h_i^\circ(T_0)} T = 1 - m_i \cdot T$$

L'efficienza è una retta decrescente con T per $m_i > 0$ (ovvero per $\Delta_r s^\circ < 0$, come in questo caso): la reazione più efficiente è quella che ha il coefficiente angolare m_i più piccolo. Quindi:

$$m_A = \frac{-60}{-180000} = 3.33 \cdot 10^{-4} K^{-1} \quad m_B = \frac{-55}{-160000} = 3.44 \cdot 10^{-4} K^{-1}$$

Visto che $m_A < m_B$, la reazione A garantisce sempre rendimenti maggiori di B, quindi A è la migliore. Inoltre, la reazione A sviluppa anche più calore.

b)

$$\eta_{H,A}^{\max}(T) = 1 - m_A \cdot T = 83.3\%$$

c)

$$\eta_C^{\max}(T) = 1 - \frac{T_L}{T}$$

Affinché l'efficienza sia pari a quella della cella a combustibile, deve essere $\eta_C^{\max}(T) \equiv \eta_{H,A}^{\max}(T)$, quindi deve essere $T_L = T(1 - \eta_{H,A}^{\max}(T)) = 83.3K$, di molto inferiore a quella ambientale, quindi il motore termico è praticamente infattibile.

d)

$$\eta_{H,A}^{\max}(T_i) = 1 - m_A T_i < \eta_C^{\max}(T_i) = 1 - \frac{T_L}{T_i} \quad \text{con } T_L = 30^\circ C = 303 K$$

$$T_i > \sqrt{T_L / m_A} = 953.4K = 680^\circ C$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 28 Gennaio 2020

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri nè di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

2. Si consideri una miscela liquida binaria 1+2. A temperatura T sappiamo che l'energia libera molare di eccesso è data da: $g^E = RT\Psi_{x_1x_2}$, dove $\Psi(T) = -\frac{3}{2}$. Alla stessa temperatura si misura $P_1^{sat} = 1\text{ bar}$ e $P_2^{sat} = \frac{1}{2}\text{ bar}$.

- a) Si determini e poi si rappresenti la fugacità di miscela del componente 1, \hat{f}_1 in funzione di x_1 . Cosa succede nei pressi di $x_1=1$ e di $x_1=0$? La miscela si separa in due fasi? Quant'è la fugacità f_1 del componente 1 puro supponendo di essere lontani dal punto critico?
- b) Supponendo che la miscela liquida sia in equilibrio con la fase vapore, si determini la composizione dell'azeotropo, se ce n'è uno.
- c) Si tracci la curva P - x dei punti di bolla.
- d) Si tracci la curva y - x .

2)

I componenti 1 e 2 di una miscela binaria formano un azeotropo per $P = 1.5\text{ bar}$ e temperatura T . A questa temperatura, le pressioni di vapore P_1^{sat} e P_2^{sat} sono uguali tra loro e pari a 1 bar .

- a) Determinare i coefficienti di attività all'azeotropo.
- b) Supponendo che la miscela liquida sia descrivibile con la correlazione di Margules a parametro singolo Ψ , trovare Ψ alla temperatura T considerata.
- c) Trovare la pressione e la composizione del vapore nel punto di bolla per $x_1 = 0.1$.

3)

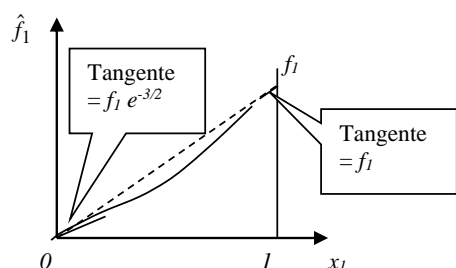
Sia data la seguente reazione: $2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ con $\Delta_r h^\circ = -6\text{ kJ/mol}$, ritenuto pressoché costante con la temperatura. La costante di equilibrio è pari a 2.5 a $T_1 = 450\text{ K}$.

- a) Calcolare la temperatura T_2 a cui la costante di equilibrio è pari a 10.0.
- b) Calcolare il $\Delta_r s^\circ$, ritenuto costante con la temperatura.
- c) Trascurando i coefficienti di fugacità, ritenuti unitari, per una miscela contenente solo A e B calcolare la frazione molare di B all'equilibrio a $T_1 = 450\text{ K}$ e $P_1 = 5\text{ bar}$.
- d) Calcolare la pressione P_2 per avere, a temperatura T_2 , la stessa frazione molare di B all'equilibrio calcolata al punto c).

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 28 Gennaio 2020

1)



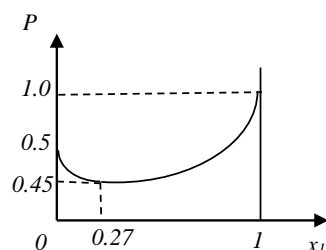
a) Essendo $\ln \gamma_1 = \Psi x_2^2$, otteniamo:

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1 \gamma_1 = f_1 x_1 \exp \left[-\frac{3}{2} (1-x_1)^2 \right]$$

rappresentata qui di fianco, con $f_I = P_I^{sat}$. La miscela liquida risulta miscibile per tutte le composizioni, poiché \hat{f}_1 è una funzione monotona della composizione, indicando che $d^2g/dx_1^2 > 0$ (condizione di stabilità). Infatti, una miscela liquida

rappresentabile con la correlazione a parametro singolo è stabile quando $\Psi < 2$.

b) Dalla condizione:



$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1$; $y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2$; $x_1^{az} = y_1^{az}$, otteniamo:

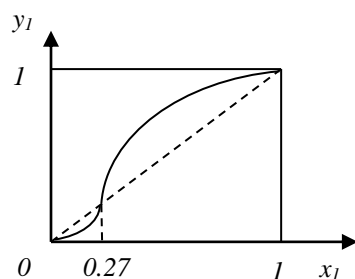
$$\ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) = \ln \left(\frac{\gamma_2^{az}}{\gamma_1^{az}} \right) = \Psi (x_1^2 - x_2^2)^{az} = \Psi (2x_1^{az} - 1), \text{ da cui}$$

$$x_1^{az} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left(-\frac{2}{3} \ln 2 + 1 \right) = 0.27.$$

c) $P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = x_1 e^{-\frac{3}{2}x_2^2} + \frac{1}{2} x_2 e^{-\frac{3}{2}x_1^2}$

Questa curva presenta deviazioni negative dalla retta del caso ideale e ha un minimo in corrispondenza dell'azeotropo, con

$$P^{az} = \gamma_1^{az} P_1^{sat} = e^{-\frac{3}{2}x_2^2} \times 1 = 0.45 \text{ bar}$$



d) $y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P} = \frac{x_1 e^{-\frac{3}{2}(1-x_1)^2}}{x_1 e^{-\frac{3}{2}(1-x_1)^2} + \frac{1}{2}(1-x_1) e^{-\frac{3}{2}x_1^2}}.$

Si noti che per $x_1 < x_1^{az}$ il componente 2 è il più volatile, mentre per $x_1 > x_1^{az}$ il componente 1 è il più volatile, in accordo con la curva P - x vista nel punto c).

2)

a) Supponendo che la pressione sia sufficientemente bassa da poter assumere che il vapore si comporti come un gas ideale, troviamo:

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P; \quad x_i^{az} = y_i^{az} \Rightarrow \gamma_i^{az} = P^{az} / P_i^{sat} \Rightarrow \gamma_1^{az} = \gamma_2^{az} = 1.5$$

Si noti che questo valore del coefficiente di attività è indipendente dalla correlazione usata per descrivere l'energia libera molare della miscela. Questo caso è complementare a quello dell'esercizio

9.02a, in cui dell'azeotropo si conosce la composizione, mentre qui se ne conosce la pressione. A questo riguardo, poiché i due componenti della miscela hanno le stesse proprietà, qui si ha, per simmetria, che $x_I^{az} = 0.5$.

$$b) \quad g^E = RT\Psi(T)x_1x_2 \Rightarrow \ln \gamma_1 = \Psi x_2^2 \Rightarrow \Psi = 4 \ln 1.5 = 1.62$$

$$c) \quad P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat} = x_1 e^{\Psi x_2^2} P_1^{sat} + x_2 e^{\Psi x_1^2} P_2^{sat} = 1.29 \text{ bar} ; \quad y_1 = x_1\gamma_1 P_1^{sat} / P = 0.29$$

Si noti che, come deve essere, $P < P^{az}$ (la pressione all'azeotropo è massima) e che $y_I > x_I$ (per $x_I < 0.5$, il componente 1 è il più volatile, mentre per $x_I > 0.5$ è il meno volatile).

3)

a)

$$\ln \left(\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} \right) = -\frac{\Delta_r h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow T_2 = \left(\frac{R}{\Delta_r h^\circ} \ln \left(\frac{K_{eq}(T_1)}{K_{eq}(T_2)} \right) + \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = 241.4 \text{ K}$$

b)

$$\ln K_{eq}(T_1) = -\frac{\Delta_r g^\circ(T_1)}{RT_1} = -\frac{\Delta_r h^\circ - T_1 \Delta_r s^\circ}{RT_1} \Rightarrow \Delta_r s^\circ = R \ln K_{eq}(T_1) + \frac{\Delta_r h^\circ}{T_1} = -5.72 \text{ J} / (\text{mol} * \text{K})$$

c)

$$K_{eq} = \frac{x_B \tilde{P}}{\left((1-x_B) \tilde{P} \right)^2} = \frac{x_B}{(1-x_B)^2 \tilde{P}} \Rightarrow \frac{x_B}{(1-x_B)^2} = K_{eq} \tilde{P} \Rightarrow x_B = \frac{2K_{eq} \tilde{P} + 1 - \sqrt{4K_{eq} \tilde{P} + 1}}{2K_{eq} \tilde{P}}$$

per $K_{eq} = 2.5$, $P = 5 \text{ bar} \rightarrow x_B = 0.754$

d)

$$\text{basta che il rapporto } K_{eq}P \text{ resti costante: } K_{eq}(T_1)\tilde{P}_1 = K_{eq}(T_2)\tilde{P}_2 \Rightarrow \tilde{P}_2 = \frac{K_{eq}(T_1)\tilde{P}_1}{K_{eq}(T_2)} = 1.25 \text{ bar}$$

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Appello del 18 Febbraio 2020

Il compito va risolto senza l'ausilio di libri né di appunti.

Il tempo impiegato non deve superare le 3 ore.

Ogni tipo di comunicazione durante l'esame è proibito, pena l'espulsione e l'esclusione dagli appelli successivi.

1)

1 mole di un gas ideale con calore specifico a volume costante $c_v=R$ e condizioni iniziali di temperatura T_0 , pressione P_0 e volume v_0 (stato 1), è sottoposto al seguente ciclo:

1-2: Compressione isoterma finché il gas raggiunge il volume $v_2=v_0/3$.

2-3: Espansione isobara, finché il volume ritorna al valore iniziale v_0 .

3-1: Espansione isocora, fino a ritornare allo stato iniziale 1.

a) Calcolate temperatura, pressione e volume dei tre stati 1, 2 e 3. Rappresentate il ciclo in un grafico Pv .

b) Ipotizzando che le trasformazioni siano di equilibrio, calcolate la quantità di calore totale, q_{tot} , e di lavoro, w_{tot} , che il gas deve scambiare col mondo circostante per completare il ciclo 1-2-3-1.

c) Si calcoli l'efficienza del ciclo, confrontandola con quella di un ciclo di Carnot tra la temperatura massima T_0 e quella minima T_2 .

d) Calcolate la variazione di entropia del gas per ogni trasformazione, e la sua variazione alla fine del ciclo.

e) Supponendo che la espansione iso-volumetrica non sia una trasformazione di equilibrio (fare un'ipotesi ragionevole), calcolare la variazione di entropia del gas e quella totale.

2)

Utilizzando la regola empirica per la pressione di saturazione dell'acqua: $P^{sat} = (T/100)^4$, dove P e T sono espressi in bar e $^{\circ}C$, si determini in prima approssimazione l'entalpia di evaporazione dell'acqua. Dati: $R = 8.31 J/mol K$.

Attenzione ai gradi Kelvin e gradi Celsius!!

3)

Abbiamo a disposizione due soluzioni di $ZnCl_2$, ciascuna di volume 10 l e di concentrazioni rispettivamente 0.4 mol/l e 0.1 mol/l, e due elettrodi di zinco a $25^{\circ}C$, da disporre in modo da creare una cella elettrochimica.

a) Calcolare la differenza di potenziale agli elettrodi e definire quale dei due è il catodo (assumere attività pari alle concentrazioni molari).

b) Supponendo di collegare elettricamente gli elettrodi con una un generatore esterno di tensione, che sviluppa una differenza di potenziale costante di 0.1 V, calcolare la carica transitata fino a che la cella a base di zinco non risulti equilibrata con il generatore esterno. Calcolare inoltre le rispettive concentrazioni nelle soluzioni.

c) Nel caso in cui si rimpiazzino gli elettrodi con alluminio e le due soluzioni con $AlCl_3$, di cui una a concentrazione 0.5 mol/l, quanto dovrebbe essere la concentrazione dell'altra per avere una differenza di potenziale pari a quella calcolata al punto a) per la cella di zinco?

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica

Correzione del compito d'esame del 18 Febbraio 2020

1)

a)

Punto 1: $P_1 = P_0$; $v_1 = v_0$; $T_1 = P_0 v_0 / R = T_0$

Punto 2: $P_2 = 3P_0$; $v_2 = v_0/3$; $T_2 = T_0$.

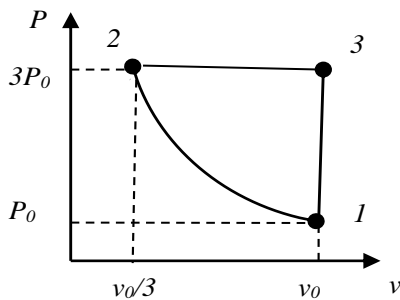
Punto 3: $v_3 = v_0$; $T_3 = 3T_0$; $P_3 = 3P_0$

b)

1-2: $w_{12} = RT_0 \ln 3$; $\Delta u_{12} = u_2 - u_1 = 0$; $q_{12} = \Delta u - w = -RT_0 \ln 3$

2-3: $w_{23} = -3P_0(2v_0/3) = -2RT_0$; $\Delta u_{23} = u_3 - u_2 = 2c_v T_0 = 2RT_0$; $q_{23} = \Delta u_{23} - w_{23} = 4RT_0$.

3-1: $v_3 = v_1 \Rightarrow w_{31} = 0$; $\Delta u_{31} = -2RT_0$; $q_{31} = -2RT_0$



$$w_{tot} = -q_{tot} = -RT_0(2 - \ln 3) = -0.9 RT_0 < 0 \text{ (è una motore termico)}$$

$$\Delta u_{tot} = 0 \text{ (ovvio)}$$

c)

$$\eta = |w_{tot}| / |q_{in}| = |w_{tot}| / |q_{23}| = (2 - \ln 3)/4 = 0.225$$

$$\eta_{max} = 1 - T_0/3T_0 = 0.67.$$

d)

$$s_2 - s_1 = -R \ln 3; \quad s_3 - s_2 = c_p \ln(T_3/T_2) = 2R \ln 3; \quad s_1 - s_3 = -R \ln 3;$$

$$\Delta s_{tot} = 0 \text{ (ovvio)}.$$

e)

Supponendo che la trasformazione 3-1 avvenga cedendo calore a una riserva termica a temperatura T_0 a volume costante, la variazione di entropia di tale riserva termica è pari a $(s_1 - s_3)^{res} = -q_{31}/T_0 = 2R$ (positiva perché assorbe calore). Dunque la variazione di entropia totale durante la trasformazione 3-1 è:

$$\Delta s_{31}^{gas} + \Delta s_{31}^{res} = R(2 - \ln 3) = 1.35 R > 0.$$

2)

Da $P^{sat} = (T - 273)^4 / 10^8$, si ha: $\ln P^{sat} = 4 \ln(T - 273) - \ln 10^8$. Dunque, dalla equazione di Clausius-Clapeyron,

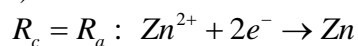
$d \ln P^{sat} / dT = (\Delta h^{sat} / RT^2)$, si ha: $(\Delta h^{sat} / R) = 4T^2 / (T - 273) = 5,57 K$ (con $T = 373 K$). Infine, si ottiene:

$\Delta h^{sat} = 46.3 kJ/mol$, tutto sommato non male (il valore esatto è $40.7 kJ/mol$), considerando tutte le approssimazioni fatte nella derivazione dell'eq. di Clausius-Clapeyron.

Nota: in base a questa regola, a 4000m di quota si trova che la pressione è uguale a 0.6 bar ($\Delta P = \rho gh$, con $\rho = 1 kg/m^3$ e dunque $T = 88^\circ C$).

3)

a)



$$\Delta E^\circ = 0 V \quad n = 2$$

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0}}{C_{cat,0}} \right) = 0.018 V, \text{ il catodo è l'elettrodo esposto alla soluzione più concentrata}$$

b)

La pila di concentrazione viene ad essere ricaricata fino a $\Delta E = 0.1 V$. Definito ζ come grado di avanzamento molare di zinco, la concentrazione del lato anodico diminuirà ulteriormente mentre quella del lato catodico aumenterà:

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0} - \zeta / V}{C_{cat,0} + \zeta / V} \right) = 0.1 \Rightarrow \frac{C_{an,0} - \zeta / V}{C_{cat,0} + \zeta / V} = \underbrace{\exp \left(-\frac{nF \Delta E}{RT} \right)}_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \zeta = V \cdot \frac{C_{an,0} - \alpha C_{cat,0}}{\alpha + 1} = 0.9979 \text{ mol}$$

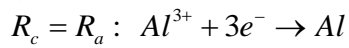
Per la stechiometria, ad un grado di avanzamento unitario corrispondono 2 moli di elettroni, quindi:

$$q = N_e F = n \zeta F = 1.926 \cdot 10^5 C$$

$$C_{cat} = C_{cat,0} + \zeta / V = 0.49979 \text{ mol/l},$$

$$C_{an} = C_{an,0} - \zeta / V = 2.071 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

c)



$$\Delta E^\circ = 0 \text{ V} \quad n = 3 \quad C_{cat,0} = 0.5 \text{ mol/l}$$

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{an,0}}{C_{cat,0}} \right) = 0.018 \text{ V}, \text{ da cui } C_{an,0} = C_{cat,0} \cdot \exp \left(-\frac{nF \Delta E}{RT} \right) = 0.061 \text{ mol / l}$$

$$\text{Avessimo posto } C_{an,0} = 0.5 \text{ mol/l} \rightarrow C_{cat,0} = C_{an,0} \cdot \exp \left(\frac{nF \Delta E}{RT} \right) = 4.095 \text{ mol / l}$$