

CHIMICA DEI PROCESSI DI COMBUSTIONE LM

(CdLM in Ingegneria Energetica e CdLM in Ingegneria Meccanica)

A.A. 2017/18 – Docente: Prof. Andrea Munari

Richiami di Chimica di base

Richiami sulle configurazioni elettroniche dei principali elementi della Tavola Periodica e sulle loro proprietà. Richiami sulle principali caratteristiche dei diversi tipi di legame chimico.

Termodinamica Chimica

Richiami di termochimica: entalpie standard di reazione, di formazione e di combustione. Richiami al secondo principio della termodinamica. Le condizioni per la trasformazione spontanea di un sistema non isolato a T e P costanti: l'energia libera di Gibbs. Considerazioni sulla spontaneità dei diversi tipi di reazioni. L'equilibrio chimico da un punto di vista termodinamico: l'isoterma di Van't Hoff e le condizioni di equilibrio per una reazione chimica. La fugacità, l'attività ed i coefficienti di fugacità. L'uso dei diagrammi generalizzati per il calcolo di questi ultimi. Espressioni della costante di equilibrio per i sistemi ideali e per quelli non ideali. Reazioni eterogenee. Reazioni simultanee. Richiami sull'effetto di temperatura e pressione sull'equilibrio chimico in fase gas.

Cinetica Chimica

Richiami sui fondamenti della cinetica chimica. Meccanismi di reazione semplici e complessi. Moleolarità delle reazioni semplici ed ordine di reazione; il caso delle reazioni monomolecolari in fase gas. Cinetica di alcuni tipi di reazioni complesse: reazioni parallele, convergenti. Le reazioni consecutive e l'ipotesi dello stato stazionario. Cinetica delle reazioni a catena semplice: il caso della reazione di sintesi di HBr . Le reazioni a catena ramificata ed i criteri per l'esplosione: il calcolo del valore critico del fattore di moltiplicazione dei radicali. Effetto della temperatura sulla velocità di reazione: la teoria delle collisioni molecolari e l'equazione di Arrhenius; il complesso attivato ed il fattore sterico. Reazioni semplici che non seguono l'equazione di Arrhenius; reazioni complesse. I catalizzatori; catalisi omogenea ed eterogenea: generalità. Catalisi eterogenea (gas-solido): il fenomeno dell'adsorbimento chimico e cinetica di adsorbimento con e senza dissociazione delle molecole dei reagenti (modello di *Langmuir*).

Combustione.

Generalità sulle reazioni di combustione: combustibili e comburenti, il fenomeno dell'autoaccensione. L'aria teorica di combustione ed i limiti di infiammabilità; i rapporti di equivalenza aria/combustibile e combustibile/aria. Vari tipi di esplosione; la detonazione ed il numero di ottano delle benzine; cenni al numero di cetano. Potere calorifico superiore ed inferiore. La temperatura adiabatica di fiamma. Curva limite di esplosività e meccanismo di combustione dell'idrogeno; meccanismi di combustione del monossido di carbonio, del metano (a bassa e ad alta temperatura), degli alcani ad alta temperatura, ecc. Il fenomeno delle *fiamme fredde*. La formazione di ossidi di azoto nella combustione: il meccanismo termico e quello *prompt*, l'effetto della presenza di azoto nei combustibili; altri contributi alla formazione degli NO_x . Cenni sulla formazione degli ossidi e di altri composti dello zolfo. Il particolato: sua struttura e pericolosità; cenni ai meccanismi di formazione.

Effetti sull'ambiente della combustione.

La struttura dell'atmosfera. Cenni al gradiente adiabatico secco nella troposfera; la stabilità e le condizioni di inversione termica. I principali inquinanti rilasciati nell'atmosfera in seguito a processi di combustione. La chimica della troposfera: generalità. L'ossidazione di CH_4 nella

troposfera. Lo smog fotochimico: la formazione di ozono, perossido di idrogeno, *PAN* ed acido nitrico. Meccanismi di ossidazione di SO_2 . Le piogge acide e loro effetti sull'ambiente; l'effetto sulle rocce calcaree. Sistemi catalitici per la riduzione degli inquinanti: le *marmitte catalitiche TWC* e i sistemi ad accumulo; i sistemi *SRC* di abbattimento degli NO_x . Richiami di elettrochimica; le pile a espansione di gas. Sensori di gas: la *sonda lambda*. Sistemi attivi e passivi per la riduzione del particolato nei gas di scarico dei motori diesel.

L'assorbimento e l'emissione di radiazione elettromagnetica IR da parte delle molecole: moti rotazionali e vibrazionali, i modi normali di vibrazione, gli spettri a bande.

L'effetto serra ed il riscaldamento planetario: il diossido di carbonio e gli altri gas responsabili dell'effetto serra. Retroazioni positive e negative. Metodi di immagazzinamento di CO_2 . Caratteristiche dei combustibili, con particolare riferimento a quelli da fonti rinnovabili: energia e combustibili da biomasse. Metanolo ed etanolo, biodiesel, idrogeno: vantaggi, svantaggi e prospettive. Metodi di produzione dell'idrogeno e problematiche relative allo stoccaggio. Le celle a combustibile: principi di funzionamento e differenti tipologie.

Chimica della stratosfera: lo strato di ozono. Assorbimento di radiazioni UV da parte di ossigeno ed ozono. Meccanismi di formazione e di scomparsa di quest'ultimo nella stratosfera ed effetti termici connessi. La formazione stagionale del 'buco' dell'ozono sull'Antartide. Processi catalitici nella distruzione dell'ozono: l'effetto di specie chimiche naturali e di inquinanti prodotti dall'uomo; principali proprietà dei CFC e loro pericolosità nei confronti dello strato di ozono sulla base della struttura chimica.

Testi consigliati (da consultazione):

I. Glassman - *Combustion*, Academic Press, III Ed., 1996.

S.R. Turns - *An introduction to combustion*, Mc Graw-Hill, II Ed., 2000.

C. Baird, M. Cann - *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman & Co., 3rd Ed., 2004.

R.A. Michelin, A. Munari - *Fondamenti di Chimica*, III Ed., CEDAM, 2016.