



# *Principi della Combustione*

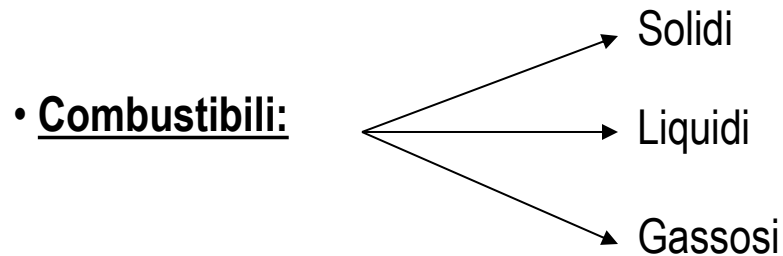
Compendio alla Teoria e ai modelli

**Di Stella ing. Silvio Rudi**

Anno 2015

---

- **Combustione** = reazione chimica che avviene ad alta temperatura tra una sostanza (*combustibile*), e l'aria atmosferica, con forte sviluppo di calore e presenza di fiamma.



I componenti fondamentali di tutti i combustibili sono il Carbonio e l'Idrogeno; vi sono poi sostanze inerti, che non partecipano alla combustione, e si ritrovano, più o meno modificate, nei prodotti della reazione.

In numerose applicazioni ingegneristiche avviene un processo di combustione.

---



# ENTALPIA DEI COMBUSTIBILI

---

- Lo stato di riferimento per l'entalpia (l'entalpia è una grandezza di stato di cui si conoscono solo le variazioni) può essere scelto in modo arbitrario;
- Abitualmente si adottano nel caso degli elementi (una sola specie chimica), e nel caso dei composti chimici (due o più specie chimiche) le seguenti convenzioni:

## ELEMENTI SEMPLICI

Lo stato di riferimento al quale corrisponde il valore zero dell'entalpia, per tutti gli elementi in forma chimica stabile, è lo stato corrispondente alla temperatura di 25°C ed alla pressione di un'atmosfera.

- In condizioni diverse di temperatura e pressione:

$$h = h^0 + \int_{T=25^{\circ}\text{C}, P=1\text{atm}}^{T, P} dh$$

(con  $h^0 = 0$  per tutti gli elementi)

- Energia interna  $u^0$  nello stato di riferimento:

$$u^0 = h^0 - P^0 v^0 = -P^0 v^0$$

( $P^0 = 1$  atm, mentre  $v^0$  può calcolarsi in base ai dati P-v-T del particolare elemento, (a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )).

---

**COMPOSTI:**

L'entalpia di riferimento di un composto è:

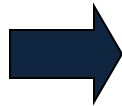
$$h^0 = \sum_{i=1}^n n_i h_i^0 + \Delta h_f^0$$

$n_i$  = numero di atomi dell'elemento  $i$ -esimo presenti nella molecola del composto;

$h_i^0$  = entalpia di riferimento dell'elemento  $i$ -esimo;

$h_f^0$  = entalpia di formazione del composto nello stato di riferimento.

$$h^0 = \Delta h_f^0$$



L'entalpia di riferimento di un composto è uguale alla entalpia di formazione del composto stesso, misurata nello stato di riferimento  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 25^\circ \text{C}$ .

- L'entalpia di un composto in condizioni generiche di temperatura e pressione:

$$h_s = \Delta h_f^0 + \int_{T=25^\circ \text{C}, P=1 \text{ atm}}^{T, P} dh$$



Entalpia Standard

Sostanza	Formula chimica	Peso molecolare	$\Delta \bar{h}_f^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta \bar{g}_f^\circ$ (kJ/mole)
Metano	CH <sub>4</sub>	16.04	-74.90	-50.83
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	-84.72	-32.9
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	-103.9	-23.5
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	-126.2	-17.2
i-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	-134.6	-20.9
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15	-146.5	-8.37
n-Esano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.17	-167.3	-0.29
n-Ottano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.22	-208.6	16.5
Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	-52.32	68.17
Propilene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	-20.4	62.76
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04	-226.9	209.3
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	-82.98	129.7
Metanolo	CH <sub>4</sub> O	32.04	-201.3	-162.6
Etanolo	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	-235.0	-168.4
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	17.03	-46.22	-16.6
Ossido di Carbonio	CO	28.01	-110.6	-137.4
Anidride Carbonica	CO <sub>2</sub>	44.01	-393.8	-394.6
Acido Cloridrico	HCl	36.47	-92.37	95.33
Ossido di Azoto	NO	30.01	90.44	86.75
Biossido di Azoto	NO <sub>2</sub>	46.01	33.9	51.87
Ipoazotite	N <sub>2</sub> O	44.02	81.60	103.7
Anidride solforosa	SO <sub>2</sub>	64.07	-297.1	-300.6
Anidride solforica	SO <sub>3</sub>	80.07	-395.4	-370.6
Acqua (vapore)	H <sub>2</sub> O	18.02	-242.0	-228.7
Acqua (liquida)	H <sub>2</sub> O	18.02	-286.0	-237.4

Valori dell'entalpia e dell'energia libera di formazione per alcune sostanze nello stato di riferimento T= 25°C, P= 1atm. Tutte le sostanze sono allo stato gassoso, fatta eccezione per l'Acqua, della quale si forniscono i due valori per lo stato liquido e gassoso.



# ENTROPIA DEI COMBUSTIBILI

---

## DEFINIZIONE DI ENTROPIA

*L'entropia di una sostanza pura in condizioni di equilibrio termodinamico tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta.*

Il Terzo Principio permette di definire il valore assoluto dell'entropia, fissando il valore  $s = 0$  per  $T = 0$  K, per ogni specie chimica.

Per determinare il valore dell'entropia standard nello stato di riferimento alla temperatura di 25°C e 1 atm, si deve integrare la funzione  $dQ/T$  fra lo zero assoluto e la temperatura di 25°C.

I valori così ottenuti prendono il nome di valori assoluti dell'entropia standard nello stato di riferimento.

---

# ENTROPIA DEI COMBUSTIBILI

Sostanza	Formula chimica	Peso molecolare	Stato di aggregazione	Entropia assoluta $\bar{s}^0$ (J/mole K)
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.02	g	200.8
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	l	173.3
			g	269.2
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.120	l	231
			g	310.1
Carbonio (grafite)		14.01	s	5.694
Anidride Carbonica	CO <sub>2</sub>	44.01	g	213.7
Ossido di Carbonio	CO	28.01	g	197.9
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.068	g	229.5
Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.052	g	219.5
Idrogeno	H <sub>2</sub>	2.016	g	130.58
Acido cloridrico	HCl	36.465	g	186.8
Metano	CH <sub>4</sub>	16.042	g	186.3
Azoto	N <sub>2</sub>	28.016	g	191.5
Ossigeno	O <sub>2</sub>	32.00	g	205.03
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.094	g	269.9
Zolfo romboidale	S <sub>2</sub>	32.006	s	31.93
Acqua	H <sub>2</sub> O	18.016	l	69.96
			v	188.7

Valori dell'entropia assoluta  $s^0$  di alcune sostanze nello stato di riferimento standard  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{atm}$ .

Legenda: s= solido; l= liquido; v= vapore; g= gas.

Se la quantità di Ossigeno presente nell'aria che partecipa alla combustione è esattamente quella necessaria all'ossidazione del Carbonio e dell'Idrogeno presenti nel combustibile, la reazione di combustione è rigorosamente **stechiometrica**.

- Reazione Generalizzata di combustione di un idrocarburo saturo  $C_nH_m$ :



( $\alpha_0, \alpha_1 \dots \alpha_5$  sono i coefficienti stechiometrici della reazione).


- Bilancio di Elementi:

CARBONIO:       $\alpha_0 n = \alpha_3$

OSSIGENO:       $2\alpha_1 = 2\alpha_3 + \alpha_4$

IDROGENO:       $m\alpha_0 = 2\alpha_4$



• Supponendo:  $\alpha_0 = 1$  

$$\alpha_3 = n$$

$$\alpha_1 = \alpha_3 + \frac{\alpha_4}{2} \Rightarrow \alpha_1 = n + \frac{\alpha_4}{2}$$

$$\alpha_4 = \frac{m}{2} \Rightarrow \alpha_1 = n + \frac{m}{4}$$

- L'**AZOTO** non prende parte alla reazione ( $\alpha_2 = \alpha_5$ ) e sta quindi in rapporto atmosferico con l'ossigeno:

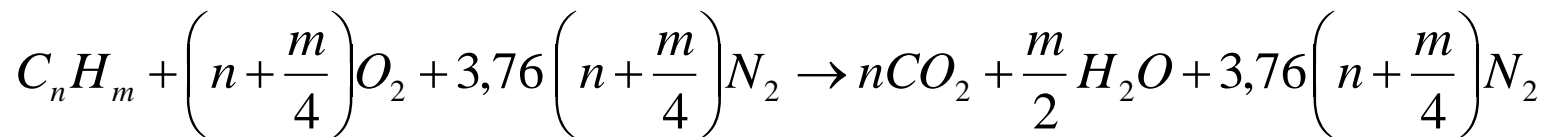
Ossigeno: 23,2% circa in peso – 21%  
circa in volume;

Azoto: 75,4% circa in peso – 78%  
circa in volume.

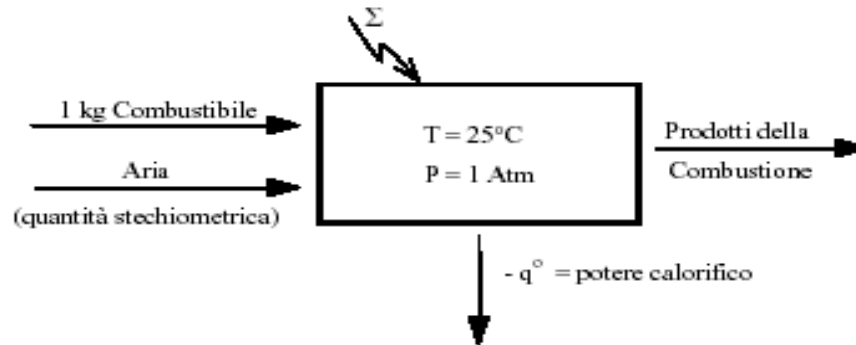
$$\left\{ \begin{array}{l} n_{O_2} = \frac{23,2}{32} \\ n_{N_2} = \frac{75,4}{28} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{75,4}{28} \cdot \frac{32}{23,2} \cong 3,76$$

$$PV = nRT$$

L'equazione completa della combustione stechiometrica di un idrocarburo  $C_nH_m$  è:



- Quando in un combustibile avviene la reazione completa di combustione, viene liberata una quantità di calore alla quale si attribuisce segno negativo, trattandosi di calore ceduto dal sistema all'esterno.
- La quantità di calore liberata dipende dal tipo e dalla massa di combustibile, dalle condizioni di temperatura e pressione alle quali avviene la combustione.
- **Potere Calorifico Inferiore (superiore) di un combustibile:** quantità di calore prodotta dalla combustione completa di un kg di combustibile nelle condizioni di riferimento  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ , quando l'acqua facente parte dei prodotti della combustione si trova completamente allo stato di vapore (di liquido).



*Definizione di potere calorifico.  
 $\Sigma$  = superficie limite non adiabatica*

• Applicando il Primo Principio della Termodinamica al sistema in figura precedente, il potere calorifico è uguale alla differenza fra la somma delle entalpie che competono alle sostanze che partecipano alla combustione, meno la somma delle entalpie dei prodotti della combustione:

$$-q^o = \sum_{r=1}^{N_r} m_r h_r^o - \sum_{p=1}^{N_p} m_p h_p^o \quad \text{con}$$

$q^o$  = potere calorifico (kJ/kg)  
 $m_r$  = massa del reagente r-esimo (kg)  
 $h_r^o$  = entalpia del reagente r-esimo (kJ/kg)  
 $N_r$  = numero dei reagenti  
 $m_p$  = massa del prodotto p-esimo (kg)  
 $h_p^o$  = entalpia del prodotto p-esimo (kJ/kg)  
 $N_p$  = numero dei prodotti

$$-\bar{q}^o = \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{h}_r^o - \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p^o \quad \text{con}$$

$\bar{q}^o$  = potere calorifico molare (kJ/kmole)  
 $n_r$  = numero di moli del reagente r-esimo  
 $\bar{h}_r^o$  = entalpia molare del reagente r-esimo (kJ/kmole)  
 $n_p$  = numero di moli del prodotto p-esimo  
 $\bar{h}_p^o$  = entalpia molare del prodotto p-esimo (kJ/kmole)

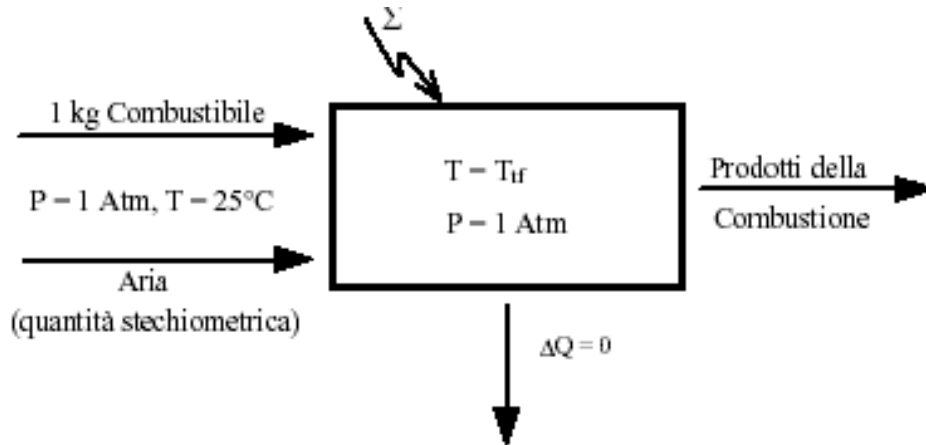
Sostanza	Formula chimica	Stato di aggregazione	P.C.I. (kJ/mole)	P.C.S. (kJ/mole)	$\Delta\bar{g}^o$ (kJ/mole)	$\bar{W}$ (kJ/mole)
Idrogeno	H <sub>2</sub>	g	241.8	285.9	237.2	235.2
Carbonio	C	s	393.5	393.5	394.4	410.5
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	g	1300.2	1256.2		
Composti Paraffinici, C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>						
Metano	CH <sub>4</sub>	g	802.3	890.4	818.0	830.2
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	1427.9	1559.9	1467.5	1493.9
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g	2044.0	2220.0	2108.4	2149.0
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	g	2658.5	2878.5	2747.8	2802.5
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	g	3272.1	3536.1	3386.9	3455.8
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	l	3245.5	3509.5	3385.8	3454.8
Esano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	g	3886.7	4194.8	4026.8	4110.0
Esano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	l	3855.1	4163.1	4022.8	4106.0
Eptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	g	4501.4	4853.5	4667.0	4764.3
Eptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	l	4464.9	4816.9	4660.0	4757.3
Ottano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	g	5116.2	5512.2	5307.1	5418.6
Ottano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	l	5074.6	5470.7	5297.2	5408.7

Poteri calorifici, energia libera standard ed exergia chimica di alcuni combustibili nelle condizioni standard  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ .

Nota: s= solido; l= liquido; g= gas.

# TEMPERATURA TEORICA DI FIAMMA

La qualità dell'energia fornita dal combustibile può essere rappresentata dalla temperatura alla quale il calore è disponibile; inoltre alcuni processi sono attivabili soltanto se la temperatura supera un valore minimo.



*Definizione di temperatura teorica di fiamma.  
 $\Sigma$  = superficie limite adiabatica*

Tutto il calore prodotto nella combustione viene smaltito attraverso i prodotti della combustione i quali, se la reazione è stechiometrica, raggiungono la massima temperatura possibile con il combustibile assegnato; a questa temperatura se il combustibile e l'aria immessi si trovano nello stato di riferimento viene assegnato il nome di **Temperatura Teorica di Fiamma  $T_{ff}$** ,

## **Temperatura Teorica di Fiamma $T_{ff}$**

temperatura raggiunta da un combustore adiabatico alimentato in proporzioni stechiometriche dal combustibile e dall'aria, introdotti nel combustore nelle condizioni di riferimento  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ .

Sostanza	Formula chimica	Temperatura teorica di fiamma (K)	Temperatura minima di ignizione (K)	limiti di infiammabilità (% in volume di combustibile)	
				inferiore	superiore
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2859	610	2.5	52
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2484	1010	1.2	9.0
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2357	760	1.9	8.4
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2338	800	4.2	9.5
Idrogeno	H <sub>2</sub>	2490	800	9.5	65
Metano	CH <sub>4</sub>	2285	920	6.3	12
Ossido di Carbonio	CO	2615	880	15.5	71
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2629	780	2.5	9.5

*Proprietà combustive di alcune sostanze.*

- Primo Principio della Termodinamica per il sistema della figura precedente:

$$\sum_{r=1}^{N_r} m_r h_r^o = \sum_{p=1}^{N_p} m_p h_p \quad \text{e su base molare:} \quad \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{h}_r^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p$$

$$\sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p^o - \bar{q}^o$$

Si usa per il calcolo della temperatura teorica di fiamma di un combustibile qualsiasi (noti il potere calorifico (inferiore) del combustibile e l'andamento dell'entalpia dei singoli prodotti della combustione in funzione della temperatura).

# ENTALPIA DEI GAS PERFETTI

Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
0	284.00	248.80	503.22	192.15
25	310.00	271.72	549.75	212.93
50	336.01	294.74	596.46	234.36
100	388.10	341.16	690.45	279.04
150	440.35	388.21	785.51	325.94
200	492.82	463.01	881.84	374.82
250	545.65	484.59	979.55	425.48
300	598.90	533.97	1078.8	477.75
350	652.65	584.12	1179.5	531.50
400	706.97	635.00	1281.9	586.57
450	761.88	686.53	1385.9	642.87
500	817.39	738.69	1491.6	700.29
600	930.22	844.65	1708.1	818.08
700	1045.4	952.47	1931.7	939.30
800	1162.6	1061.8	2162.5	1063.4
900	1281.8	1172.5	2400.1	1190.0
1000	1402.6	1284.3	2644.6	1318.4
1100	1524.9	1397.0	2895.6	1448.6
1200	1648.4	1510.6	3152.5	1580.4
1300	1773.1	1625.0	3415.2	1713.4
1400	1898.8	1740.2	3683.1	1847.6
1500	2025.3	1856.1	3955.7	1982.6
1600	2152.6	1972.8	4232.9	2118.9
1700	2280.6	2090.1	4514.0	2255.5
1800	2409.2	2208.2	4799.0	2391.6
1900	2538.3	2326.9	5087.3	2533.0
2000	2667.9	2446.3	5378.8	2653.0
2100	2797.9	2566.3	5673.2	2802.6
2200	2928.4	2687.0	5970.3	2948.9
2300	3059.2	2808.4	6269.9	3087.0
2400	3190.3	2930.4	6571.9	3227.7
2500	3321.7	3052.9	6876.0	3368.2
2600	3453.4	3176.1	7182.2	3509.1
2700	3585.4	3300.0	7490.4	3650.4
2800	3717.6	3424.1	7803.1	3792.0
2900	3850.0	3549.0	8116.7	3933.8
3000	3982.7	3674.3	8430.2	4075.9

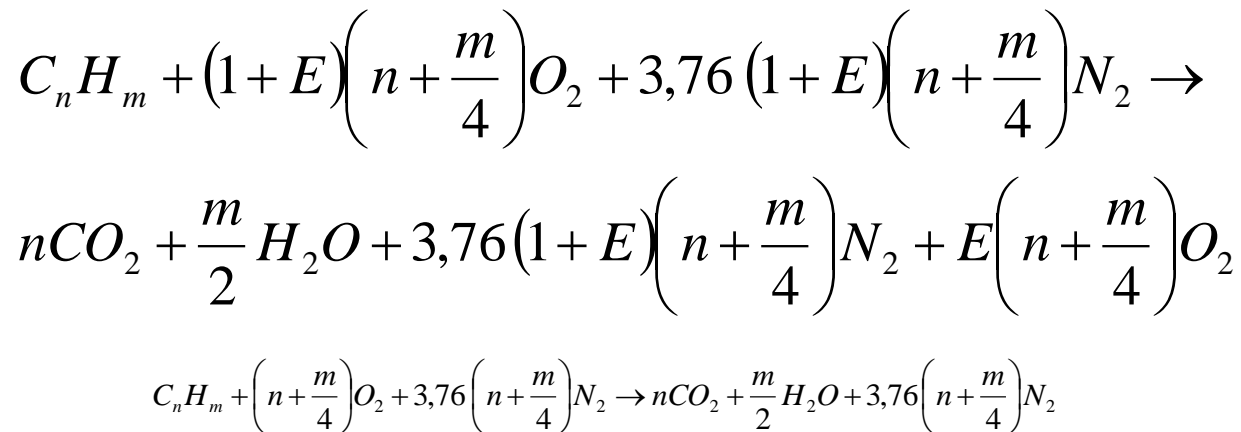
Entalpia di alcuni gas perfetti.

$$\sum_{r=1}^{N_r} m_r h_r^o = \sum_{p=1}^{N_p} m_p h_p \quad \text{dove:}$$

Per la determinazione dell'entalpia complessiva si considera la sommatoria delle singole entalpie alla temperatura di riferimento moltiplicate per le rispettive masse.

• Negli apparecchi adibiti alla combustione è impossibile realizzare un mescolamento completo e perfetto fra il combustibile e l'aria; così è opportuno immettere una quantità  $E$  di aria in eccesso (fra il 10 e il 30% in volume dell'aria necessaria per la reazione stechiometrica) per evitare che vi sia combustibile inutilizzato.

• L'equazione di combustione per un idrocarburo  $C_nH_m$  diventa:



Fra i prodotti della combustione compare Ossigeno incombusto; aumenta la quantità di Azoto presente, perciò si abbassa la temperatura di fiamma (visto che aumenta complessivamente la massa).





## LA COMBUSTIONE REALE: Osservazioni

---

1. La temperatura teorica di fiamma, non può essere mai raggiunta, perché la combustione avviene sempre con eccesso d'aria e, soprattutto, non è mai adiabatica.
2. La cospicua presenza di Azoto nell'aria atmosferica costituisce il principale freno all'innalzamento della temperatura teorica di fiamma:
  - Per ottenere un incremento sostanziale di  $T_{ff}$  si può arricchire in Ossigeno l'aria immessa nella camera di combustione o provocare una reazione diretta fra Ossigeno e combustibile (come nel processo di saldatura ossiacetilenica).
3. Se invece si vuole limitare la temperatura di fiamma, si può aumentare l'eccesso d'aria fino a raggiungere la temperatura desiderata.
4. Le considerazioni svolte implicano l'adozione dell'ipotesi di gas perfetto per tutti i gas che partecipano alla reazione; inoltre, si ipotizza che la combustione avvenga in modo completo, con produzione di  $H_2O$  e di  $CO_2$ . Invece, a temperature molto elevate, le molecole di  $H_2O$  e di  $CO_2$  tendono a dissociarsi:

Ricordiamo solo che fra i prodotti della combustione, sono sempre presenti  $CO$  e  $H_2$ , avendosi perciò un ulteriore abbassamento della temperatura di combustione.

---

Temperatura (K)	[O <sub>2</sub> ]	[O]	[H <sub>2</sub> ]	[OH]	[H]	[H <sub>2</sub> O]	M
2000	0.0024	-	0.0058	0.0021	0.0001	0.9896	17.952
2200	0.0057	0.0002	0.0145	0.0064	0.0007	0.9725	17.845
2400	0.0117	0.0009	0.0308	0.0158	0.0028	0.9380	17.621
2600	0.0208	0.0034	0.0569	0.0329	0.0092	0.8768	17.201
2800	0.0329	0.0098	0.0927	0.0593	0.0250	0.7803	16.488
3000	0.0459	0.0242	0.1336	0.0930	0.0578	0.6455	15.394
3200	0.0562	0.0511	0.1691	0.1266	0.1157	0.4813	13.900
3400	0.0598	0.0929	0.1856	0.1478	0.2017	0.3122	12.116
3600	0.0543	0.1468	0.1745	0.1461	0.3077	0.1706	10.306
3800	0.0420	0.2028	0.1406	0.1224	0.4146	0.0776	8.769
4000	0.0282	0.2500	0.0995	0.0891	0.5029	0.0303	7.671
4200	0.0173	0.2831	0.0647	0.0591	0.5651	0.0107	6.982
4400	0.0102	0.3037	0.0405	0.0374	0.6045	0.0037	6.579
4600	0.0060	0.3157	0.0252	0.0235	0.6283	0.0013	6.350
4800	0.0036	0.3226	0.0159	0.0149	0.6425	0.0005	6.218
5000	0.0022	0.3266	0.0103	0.0097	0.6510	0.0002	6.140
5500	0.0007	0.3310	0.0038	0.0036	0.6609	-	6.056
6000	0.0003	0.3323	0.0017	0.0016	0.6641	-	6.027

*Composizione di equilibrio e peso molecolare medio del gas generato dal riscaldamento di H<sub>2</sub>O, alla pressione di 1 Atmosfera.*

Temperatura (K)	[O]	[O <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	M
2000	-	0.0075	0.0150	0.9775	43.682
2100	0.0001	0.0125	0.0252	0.9622	43.456
2200	0.0004	0.0199	0.0401	0.9396	43.123
2300	0.0009	0.0300	0.0609	0.9082	42.658
2400	0.0018	0.0433	0.0883	0.8666	42.036
2500	0.0035	0.0596	0.1229	0.8140	41.242
2600	0.0065	0.0787	0.1640	0.7508	40.275
2700	0.0114	0.0997	0.2107	0.6782	39.144
2800	0.0189	0.1211	0.2611	0.5989	37.876
2900	0.0298	0.1413	0.3125	0.5164	36.509
3000	0.0451	0.1585	0.3620	0.4344	35.088
3200	0.0907	0.1775	0.4457	0.2861	32.251
3400	0.1581	0.1710	0.4992	0.1717	29.617
3600	0.2378	0.1425	0.5227	0.0970	27.328
3800	0.3187	0.1036	0.5259	0.0518	25.478
4000	0.3857	0.0672	0.5201	0.0270	24.130

*Composizione di equilibrio e peso molecolare medio del gas generato dal riscaldamento di CO<sub>2</sub>, alla pressione di 1 Atmosfera.*

- Nella combustione reale le condizioni di ingresso dei reagenti sono diverse da quelle di riferimento standard  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ , assai di rado verificate, essendo conveniente preriscaldare l'aria, ed anche il combustibile, prima di immetterli nel combustore.



L'equazione di bilancio entalpico di un dispositivo di combustione adiabatico diventa:

$$\sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{h}_r = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p$$

da cui, considerando la def di  
Potere Calorifico:

$$\sum_{r=1}^{N_r} n_r (\bar{h}_r - \bar{h}_r^o) - \bar{q}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p (\bar{h}_p - \bar{h}_p^o)$$

- Per un combustore adiabatico, il preriscaldamento dell'aria di combustione porta ad un incremento della temperatura di fiamma e dell'entalpia dei prodotti della combustione.

- Infine, è necessario tenere in conto che nella combustione reale il processo termodinamico non è né isoterma né adiabatico.



Per rappresentare la combustione reale è necessario introdurre  $q_T$ , che esprime la quantità di calore trasmessa all'esterno per la combustione di una mole di combustibile (dipende dalla natura e forma della camera di combustione):

$$\sum_{r=1}^{N_r} n_r (\bar{h}_r - \bar{h}_r^o) - \bar{q}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p (\bar{h}_p - \bar{h}_p^o) + \bar{q}_T$$

- In base al Secondo Principio, si può stabilire se una reazione *può* o *non può* avvenire: si affronta qui l'analisi termodinamica:
- I processi adiabatici sono anche ad entropia costante, se reversibili, e ad entropia crescente, se irreversibili. Per una reazione adiabatica di combustione, l'entropia totale dei prodotti è maggiore dell'entropia totale delle sostanze reagenti, essendo la combustione un processo irreversibile.

Per una mole di combustibile si può scrivere:

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{s}_p - \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{s}_r \geq 0$$

Entropia irreversibile prodotta nella combustione di una mole di combustibile.

Quantità di calore trasmessa all'esterno

- Per una combustione non adiabatica:

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{s}_p - \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{s}_r - \frac{\bar{q}_T}{T_0}$$

Temperatura dell'ambiente

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{s}_p - \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{s}_r - \frac{\bar{q}_T}{T_0} \quad \rightarrow \quad \sum_{r=1}^{N_r} n_r (\bar{h}_r - \bar{h}_r^o) - \bar{q}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p (\bar{h}_p - \bar{h}_p^o) + \bar{q}_T$$

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \frac{1}{T_0} \left[ \sum_{p=1}^{N_p} n_p (T_0 \bar{s} - \bar{h})_p - \sum_{r=1}^{N_r} (T_0 \bar{s} - \bar{h})_r \right] +$$

$$+ \frac{1}{T_0} \left[ \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{h}_p^o - \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{h}_r^o + \bar{q}^o \right] \quad (\text{nullo per la definizione di P.C.I.})$$

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \frac{1}{T_0} \left[ \sum_{p=1}^{N_p} n_p (T_0 \bar{s} - \bar{h})_p - \sum_{r=1}^{N_r} (T_0 \bar{s} - \bar{h})_r \right]$$

- Considerando il caso particolare di una camera di combustione che lavori a  $T_0$  in modo isoterma e con  $T_0 = T_p = T_r = 25^\circ C$  si ha:

$$\Delta \bar{s}_{irr} = \frac{1}{T_0} \left[ \sum_{p=1}^{N_p} n_p (T_0 \bar{s} - \bar{h}^o) - \sum_{r=1}^{N_r} (T_0 \bar{s}^o - \bar{h}^o) \right]$$

- Ricordando la definizione di energia libera (funzione di Gibbs) su base molare:

$$\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \quad \text{ed introducendola nella precedente si ha: } \Delta\bar{s}_{irr} = \frac{1}{T_0} \left[ \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{g}_r^o - \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{g}_p^o \right]$$

- Energia libera standard di reazione:

$$\Delta\bar{g}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p \bar{g}_p^o - \sum_{r=1}^{N_r} n_r \bar{g}_r^o$$



$$\Delta\bar{s}_{irr} = -\frac{1}{T_0} \Delta\bar{g}^o$$

- Si conclude che una reazione di combustione procede spontaneamente, nelle condizioni di riferimento, se la sua energia libera standard ha valore negativo: se  $\Delta g^o$  è negativo, non si può dire che sicuramente la reazione avviene, mentre se  $\Delta g^o$  è positivo, si può affermare senz'altro che la reazione non avviene.



Scrivendo la relazione 
$$\sum_{r=1}^{N_r} n_r (\bar{h}_r - \bar{h}_r^o) - \bar{q}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p (\bar{h}_p - \bar{h}_p^o) + \bar{q}_T$$

si è ipotizzato che, durante il processo di combustione, non avviene scambio di lavoro con l'esterno. Rimuovendo questa ipotesi, diventa:

$$\sum_{r=1}^{N_r} n_r (\bar{h}_r - \bar{h}_r^o) + \bar{q}^o = \sum_{p=1}^{N_p} n_p (\bar{h}_p - \bar{h}_p^o) + \bar{q}_T + \bar{L}$$

**Primo Principio della Termodinamica per un sistema aperto in presenza di una reazione chimica, riferito alla reazione di combustione e ad una mole di combustibile.**

- Tale mole evolva dallo stato iniziale, definito dei valori  $h_r$  del primo membro e della pressione totale  $P = 1 \text{ atm}$ , fino allo stato di equilibrio termodinamico con l'ambiente, in modo che il lavoro prodotto  $L$  sia il lavoro massimo reversibile.

**Exergia molare del combustibile  $C_n H_m$**

$$\bar{L}_{rev,max} = \bar{W}(C_n H_m)$$

- L'exergia si calcola con:

$$\bar{W} = -\Delta\bar{g}^o + \bar{R}T_0 \ln \frac{X(O_2) \exp(n + m/4)}{[X(CO_2) \exp(n)] \cdot [X(H_2O) \exp(m/2)]}$$

Concentrazioni molari  
nell'aria di combustione.



Il secondo addendo è, in valore assoluto, molto più piccolo del primo, così che spesso si impiega la formula approssimata:

$$\bar{W} \cong -\Delta\bar{g}^o$$

L'exergia di un combustibile è influenzata dalla composizione dell'aria di combustione, che può essere soggetta a variazioni, soprattutto per la concentrazione di vapor d'acqua. Tale influenza è comunque molto modesta.

- Per una valutazione di  $W$  più accurata Moran ha suggerito le formule:

$$\frac{\bar{W}}{P.C.I.} \cong 1.033 + 0.0169 \frac{m}{n} - \frac{0.0698}{n}$$

(per combustibili  $C_nH_m$  allo stato gassoso)

$$\frac{\bar{W}}{P.C.I.} \cong 1.04224 + 0.011925 \frac{m}{n} - \frac{0.042}{n}$$

(per combustibili  $C_nH_m$  allo stato liquido)