

# Proprietà volumetriche delle sostanze pure

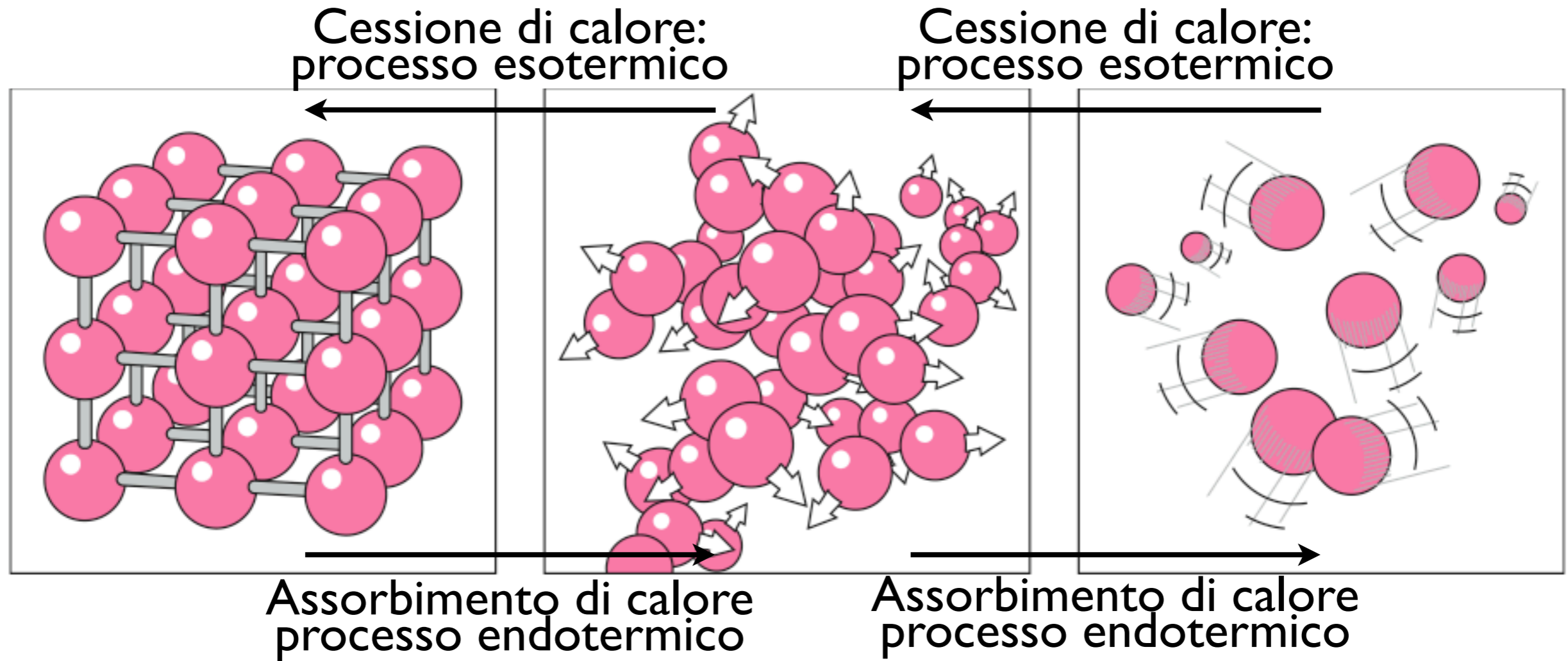
Principi di Ingegneria Chimica Ambientale

# le fasi di una specie pura

Una sostanza la cui composizione chimica non varia in tutta la massa presa in considerazione è detta **sostanza pura**

Una miscela di due o più fasi di una sostanza pura è ancora una sostanza pura se la composizione chimica di tutte le fasi è la stessa (ad es. miscela di ghiaccio e acqua liquida)

# le fasi di una specie pura



## Solido:

In un solido le molecole mantengono la loro posizione a causa delle forze intermolecolari che agiscono come molle

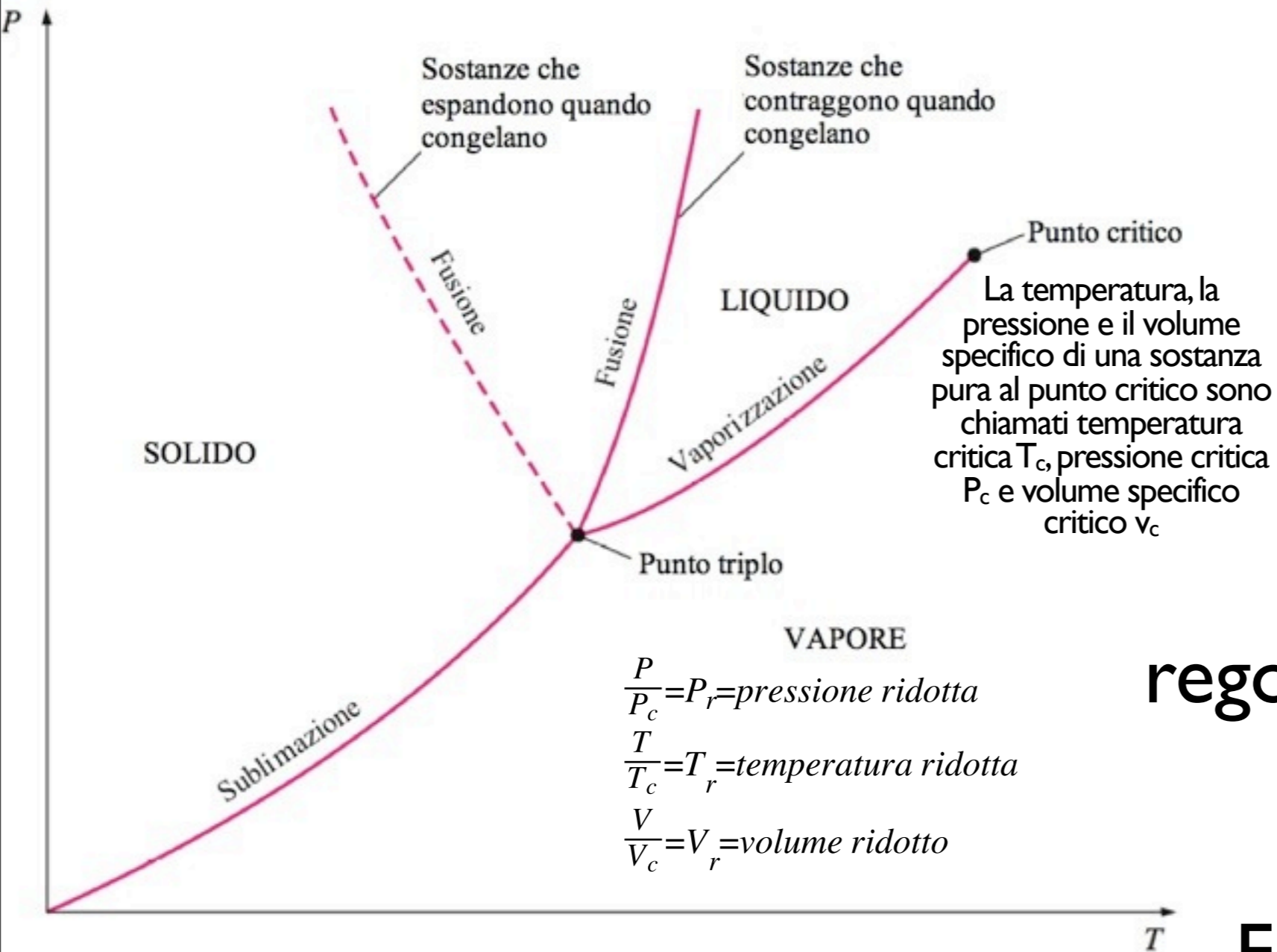
## Liquido:

gruppi di molecole si muovono l'uno rispetto all'altro, anche se all'interno di ogni gruppo le molecole mantengono una struttura ordinata

## Gas:

le molecole si muovono casualmente urtando l'una contro l'altra e contro le pareti del recipiente che le contiene

# Il diagramma P-T o diagramma delle fasi



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F = 2 - \Pi + N$$

F= gradi di libertà

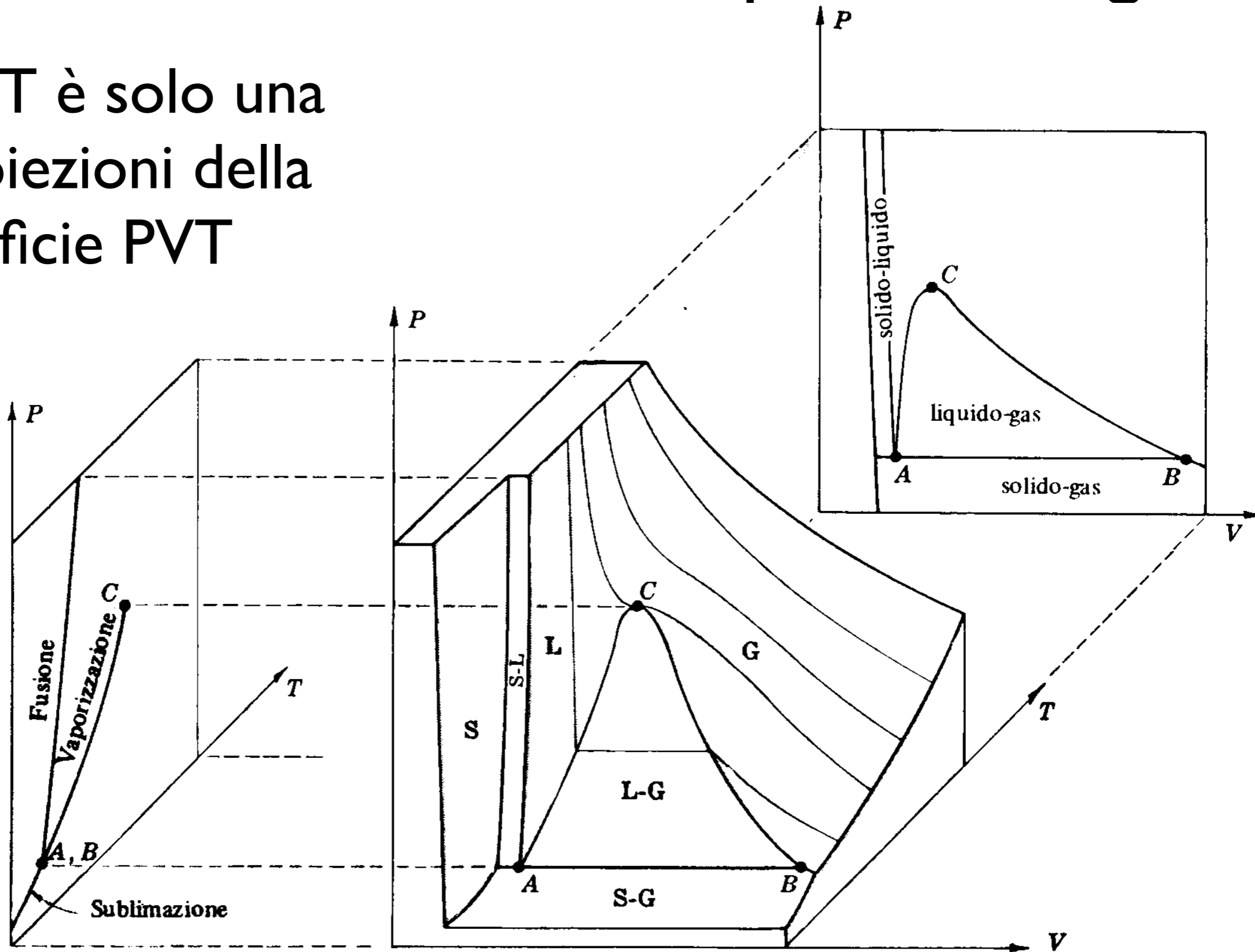
$\Pi$  = n° di fasi

N= componenti del sistema

# Superfici PV e PT

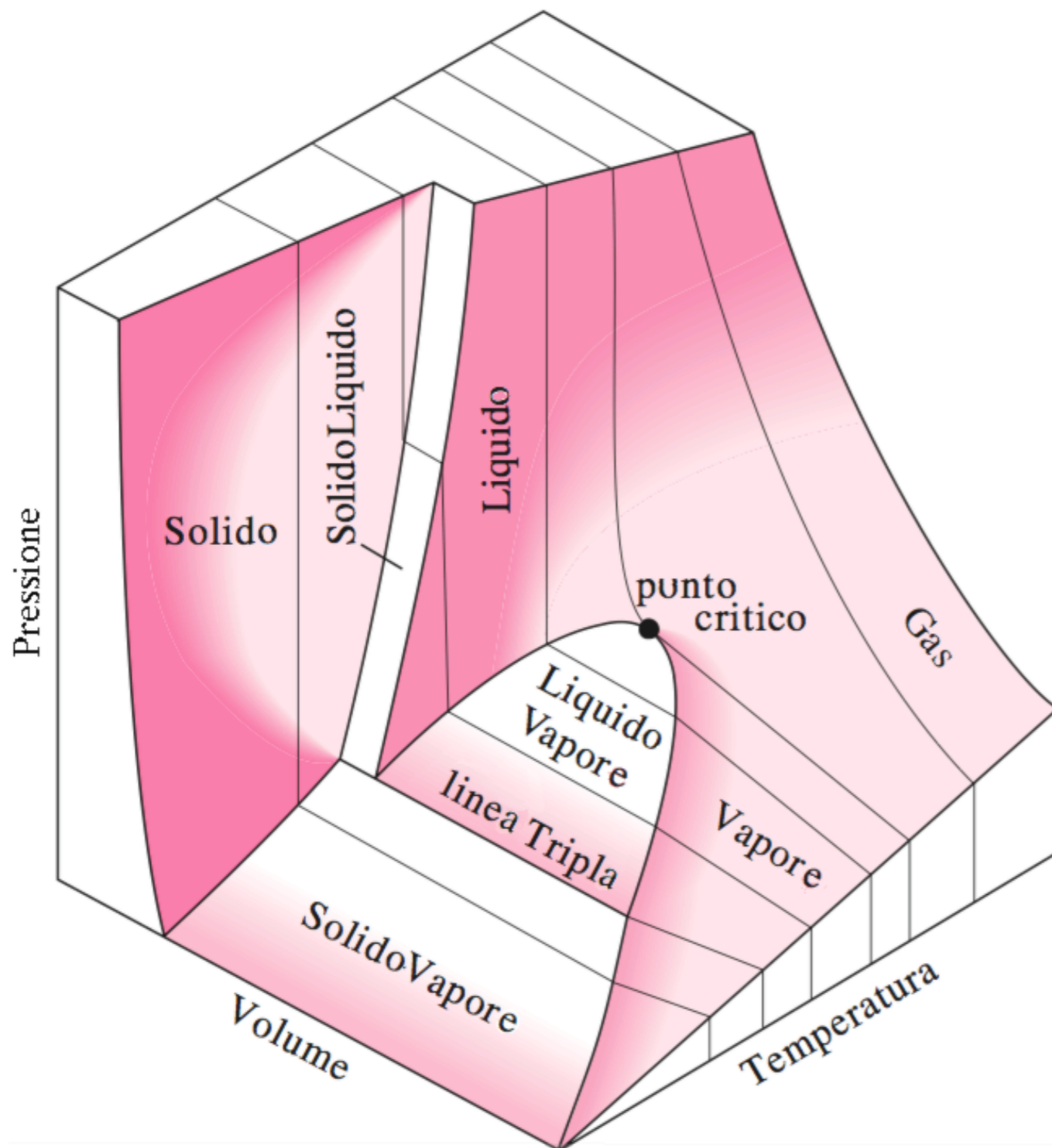
di una sostanza che contrae quando congela

il piano PT è solo una delle proiezioni della superficie PVT



# Superficie PVT

di una sostanza che contrae quando congela



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F=2-\Pi+N$$

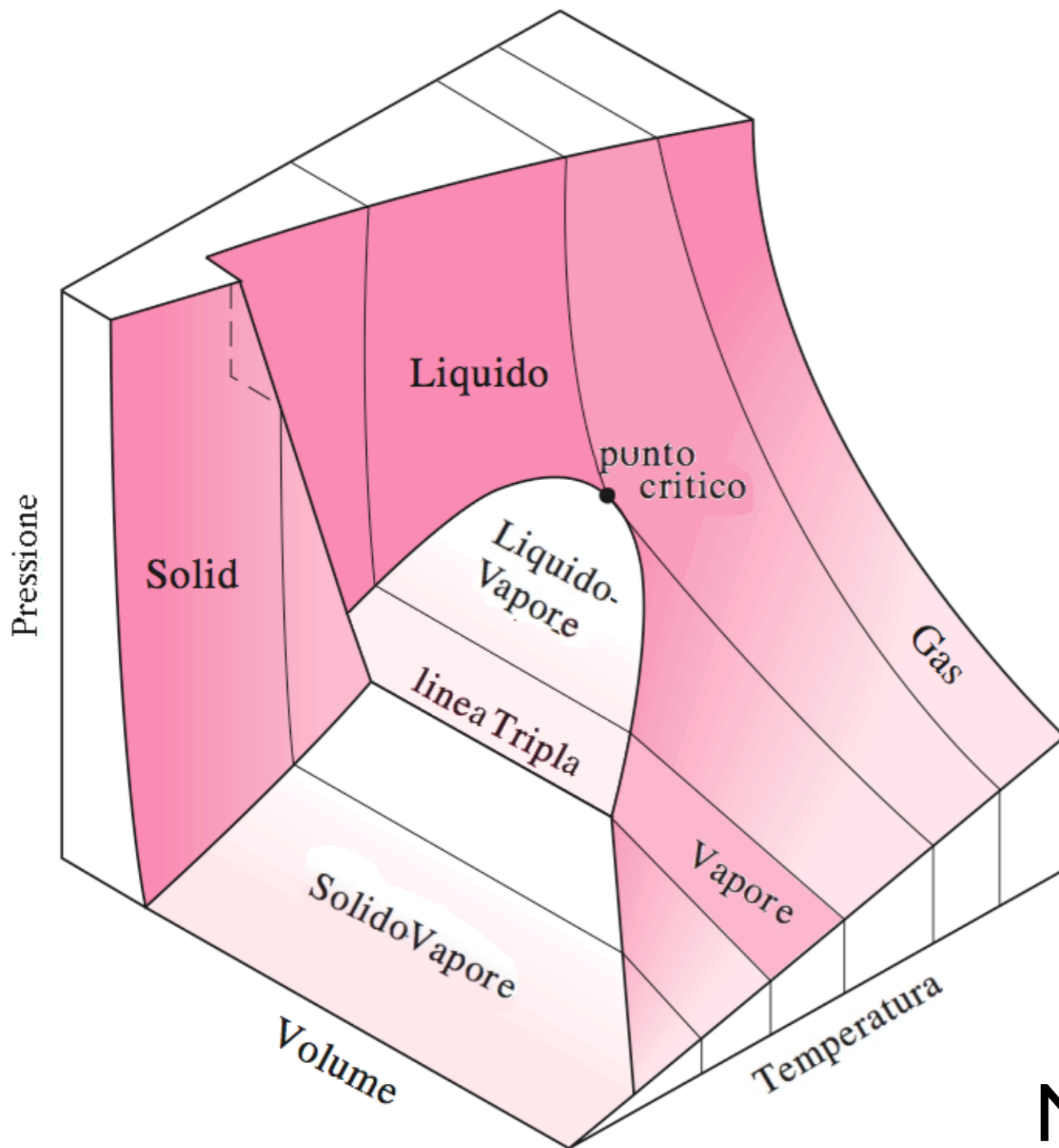
F= gradi di libertà

$\Pi$ = n° di fasi

N= componenti del sistema

# Superficie PVT

di una sostanza che espande quando congela



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F=2-\Pi+N$$

F= gradi di libertà

$\Pi$ = n° di fasi

N= componenti del sistema



# Equazioni volumetriche di stato

Una *equazione di stato* mette in relazione la pressione, il volume molare (o specifico) e la temperatura per un fluido omogeneo, puro e all'equilibrio

$$f(P, \hat{V}, T) = 0$$

oppure

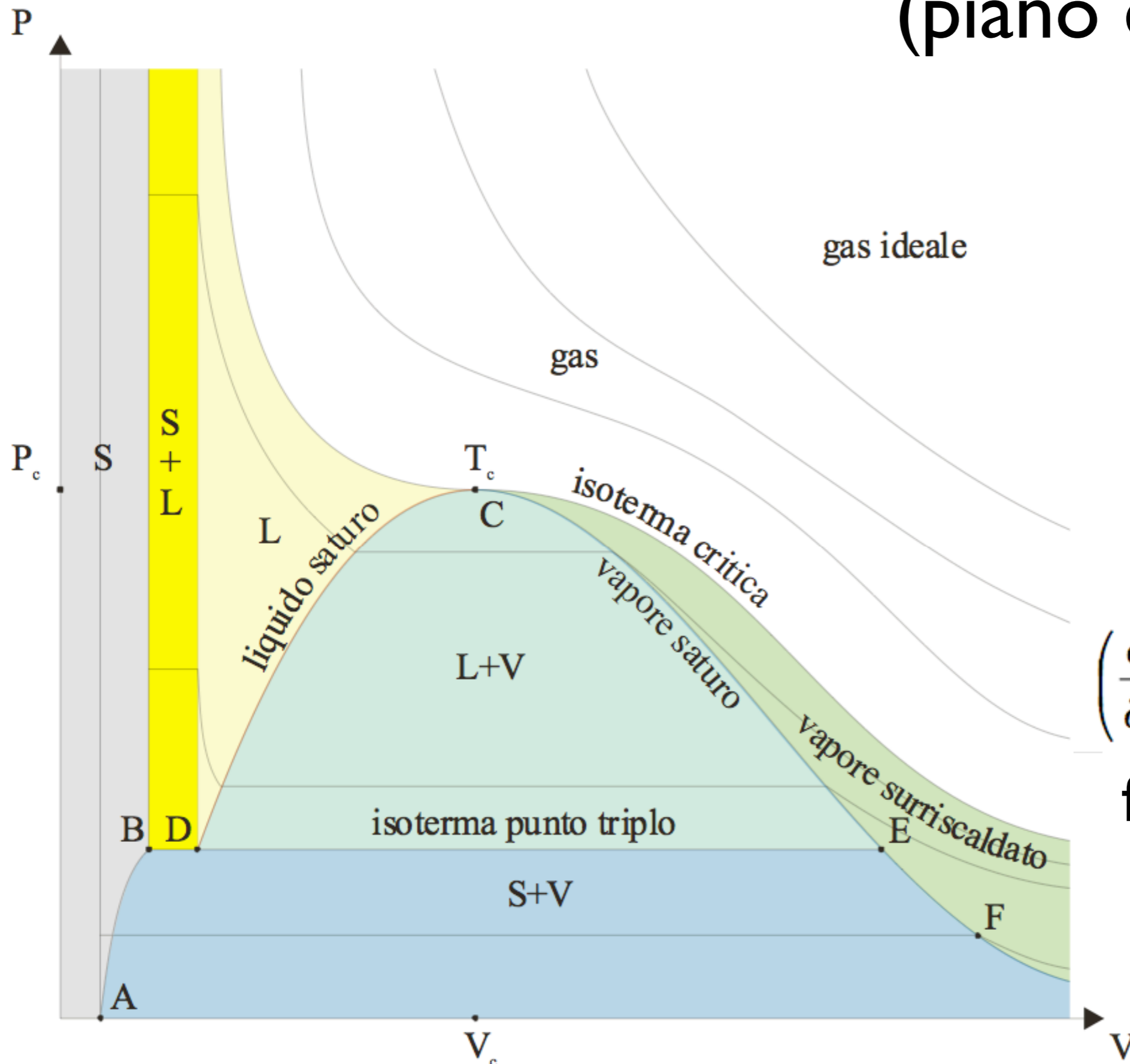
$$\hat{V} = g(P, T)$$

$\hat{V}$  = volume molare, da ora in poi semplicemente  $V$



# Superficie P-V

(piano di Clapeyron)



Al punto critico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

flesso a tangente orizzontale

# Il gas ideale

Equazione di stato:  $V = \frac{RT}{P}$

*R = costante universale dei gas*

= 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 8.314 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

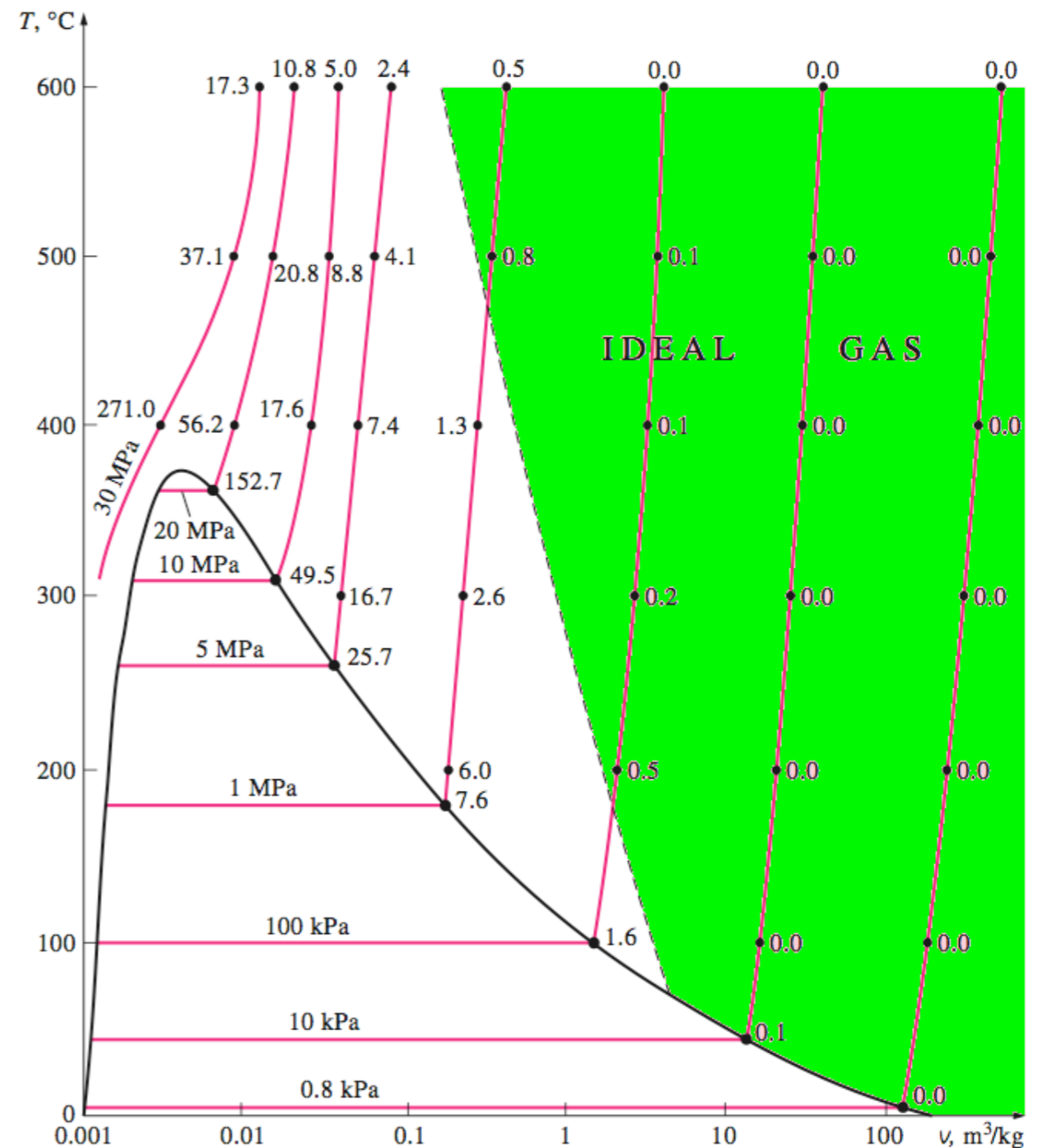
= 83.14 cm<sup>3</sup> bar mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 8'314 cm<sup>3</sup> kPa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 82.06 cm<sup>3</sup> (atm) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 62'356 cm<sup>3</sup> (torr) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 1.987 (cal) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>



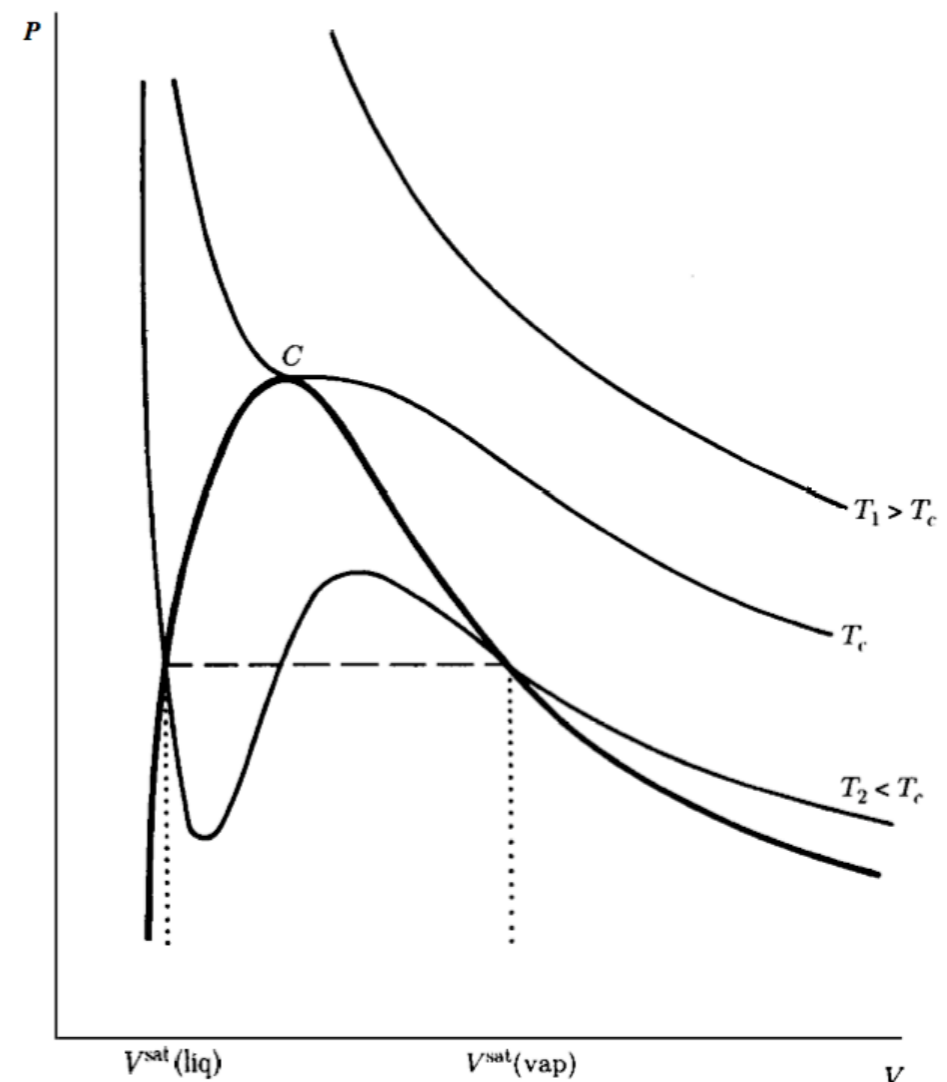
# Il gas reale

Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{Van der Waals (1873): valore storico, validità limitata a condizioni poco lontane dall'idealità (lontane dal punto critico)}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^2 V(V+b)}$$

**Redlich/Kwong (1949):**  
è la migliore delle equazioni a due parametri



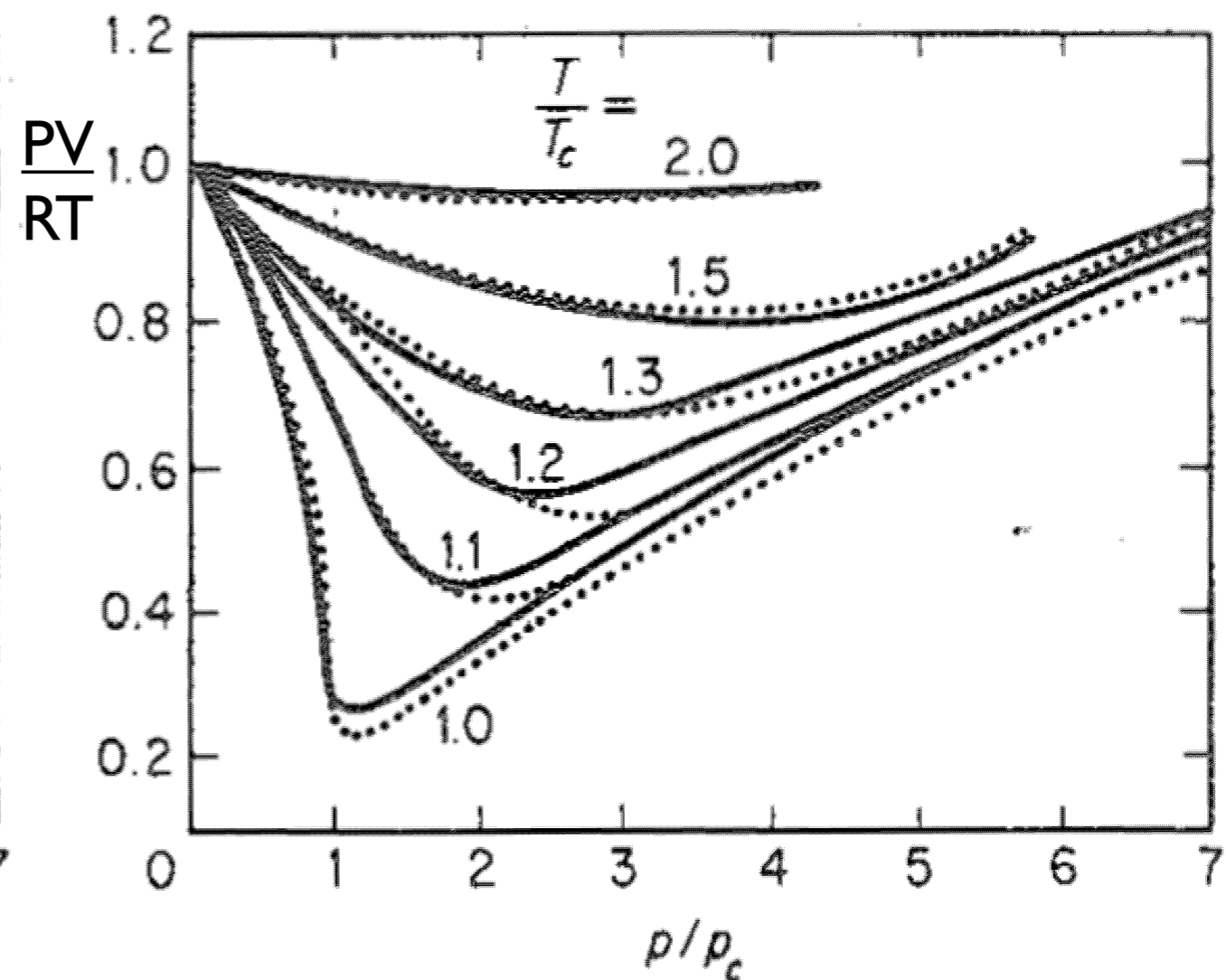
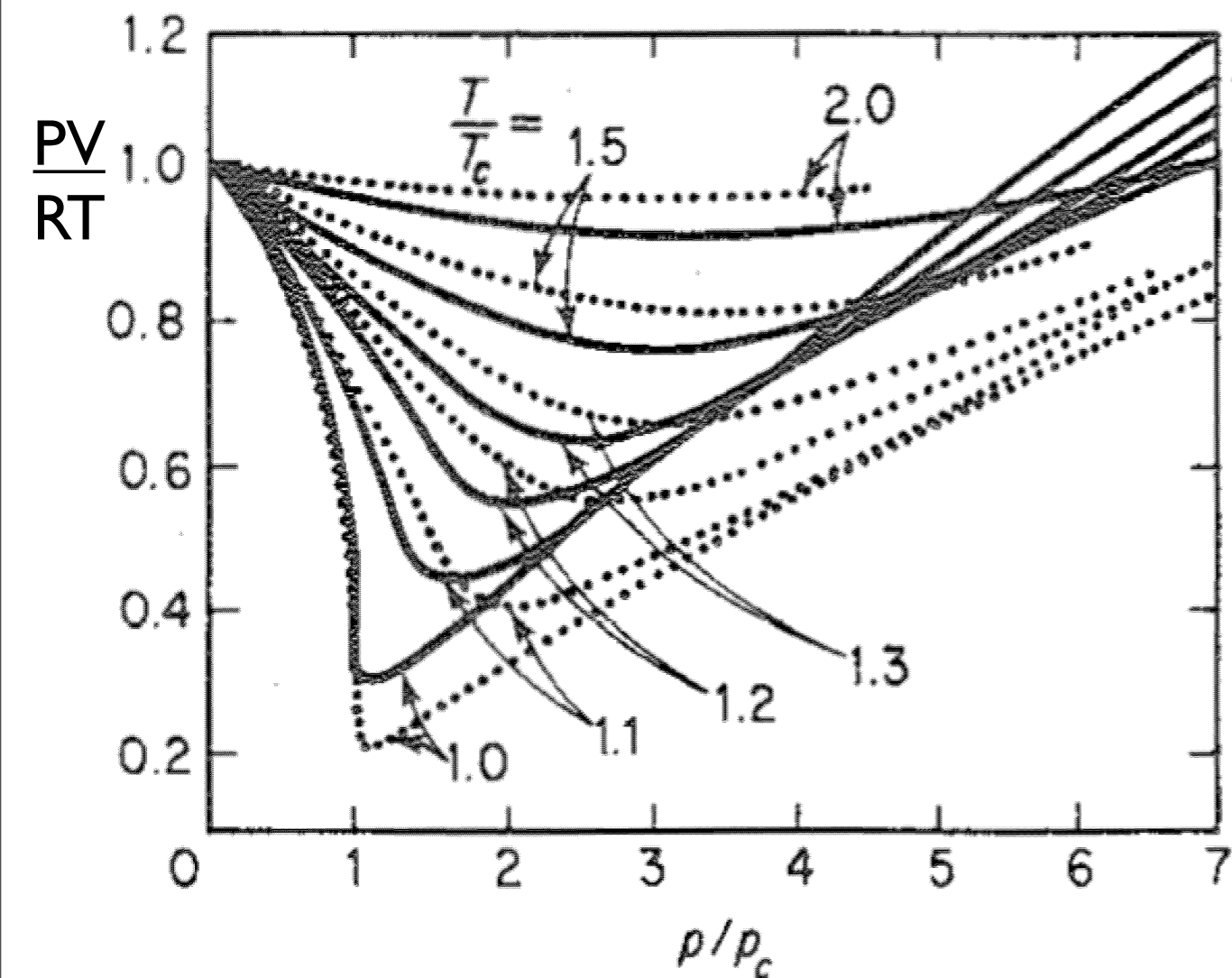
# Il gas reale

Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

Confronto fra i valori sperimentali (punti) e le previsioni (linee) per le equazioni volumetriche di stato

Van der Waals

Redlich-Kwong



# Il gas reale

## Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

van der Waals and Redlich-Kwong: Constants for pressure in bars, specific volume in m<sup>3</sup>/kmol, and temperature in K

Substance	van der Waals		Redlich-Kwong	
	$a$ bar $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2$	$b$ $\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$	$a$ bar $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2 \text{K}^{1/2}$	$b$ $\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
Air	1.368	0.0367	15.989	0.02541
Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	13.86	0.1162	289.55	0.08060
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	3.647	0.0428	64.43	0.02963
Carbon monoxide (CO)	1.474	0.0395	17.22	0.02737
Methane (CH <sub>4</sub> )	2.293	0.0428	32.11	0.02965
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	1.366	0.0386	15.53	0.02677
Oxygen (O <sub>2</sub> )	1.369	0.0317	17.22	0.02197
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	9.349	0.0901	182.23	0.06242
Refrigerant 12	10.49	0.0971	208.59	0.06731
Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )	6.883	0.0569	144.80	0.03945
Water (H <sub>2</sub> O)	5.531	0.0305	142.59	0.02111

Source: Calculated from critical data.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

# Il gas reale: il fattore di compressibilità

$$Z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{PV}{RT}$$

**Principio degli Stati  
Corrispondenti:**

Tutte le sostanze hanno  
lo stesso  $Z_c$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

Van der Waals prevede  
 $Z_c = 3/8 = 0.375$

Redlich/Kwong prevede  
 $Z_c = 1/3 = 0.33$



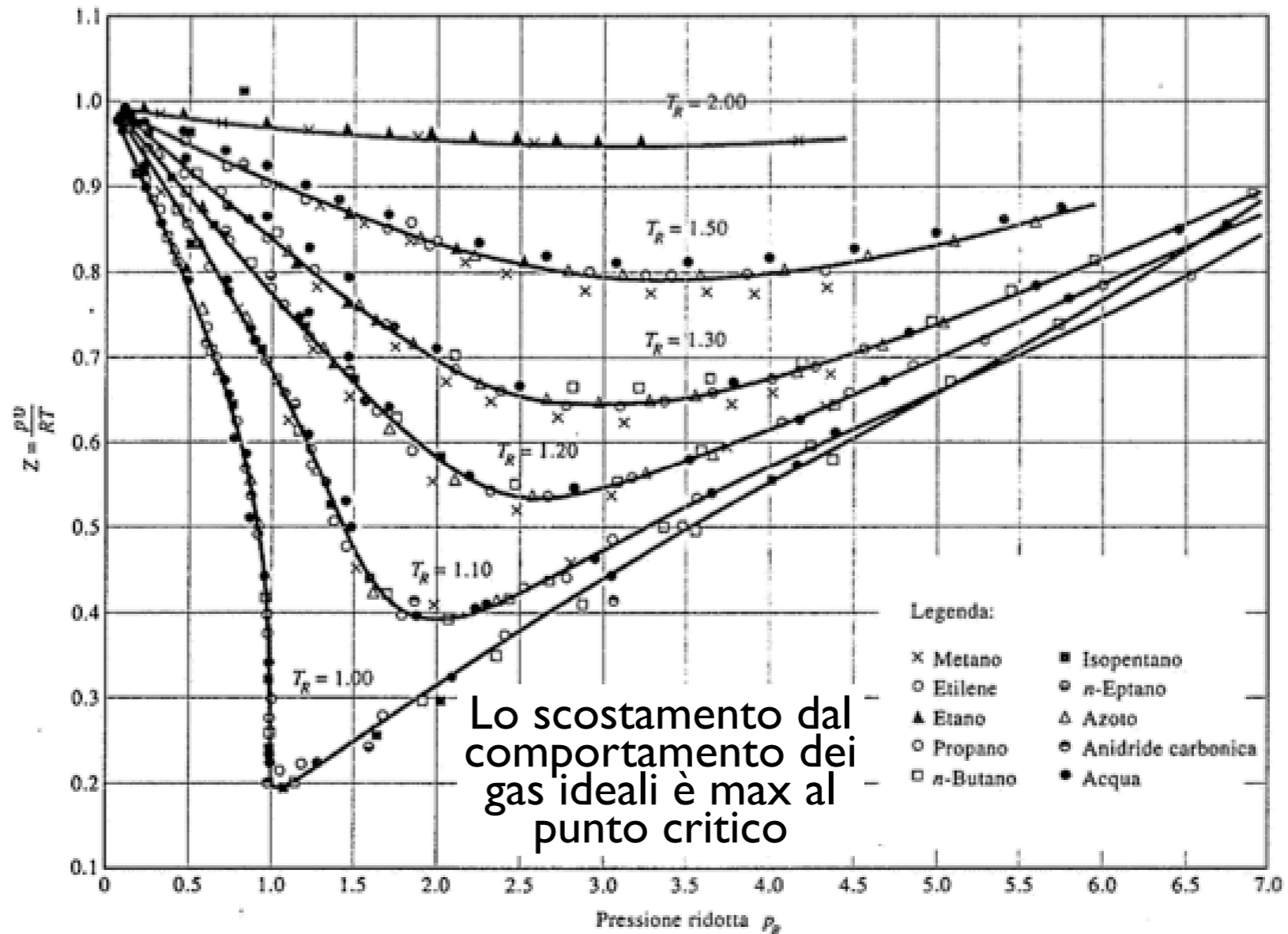
# Il gas reale: il fattore di compressibilità

$$Z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{PV}{RT}$$

## Principio degli Stati Corrispondenti:

Tutte le sostanze hanno  
lo stesso  $Z_c$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$





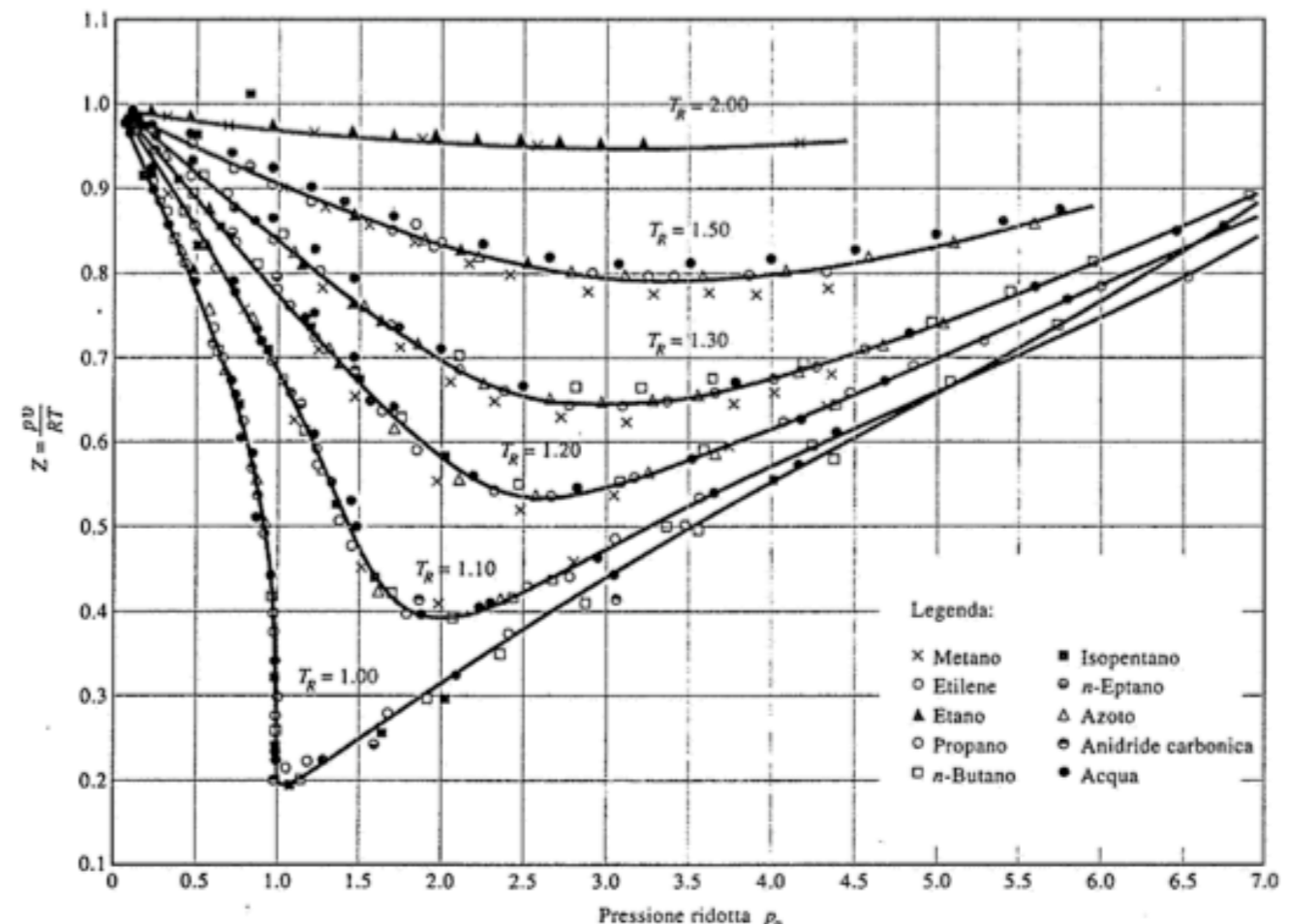
# Il gas reale: il fattore di compressibilità

## Principio degli Stati Corrispondenti:

Tutte le sostanze hanno lo stesso  $Z_c$

$$Z = \frac{PV}{RT} = Z_c \frac{P_r V_r}{T_r} = f(P_r, T_r)$$

In pratica  
 $0.2 < Z_c < 0.3$   
(per l'acqua  $Z_c=0.232$ )



# Il gas reale: il fattore di compressibilità

In pratica  $0.2 < Z_c < 0.3$  (per l'acqua  $Z_c=0.235$ )

Composti non polari		Composti polari	
	$Z_c$		$Z_c$
He	0.302	CH <sub>3</sub> Cl	0.269
H <sub>2</sub>	0.306	CH <sub>3</sub> OH	0.224
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.285	NH <sub>3</sub>	0.244
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.264	H <sub>2</sub> O	0.235

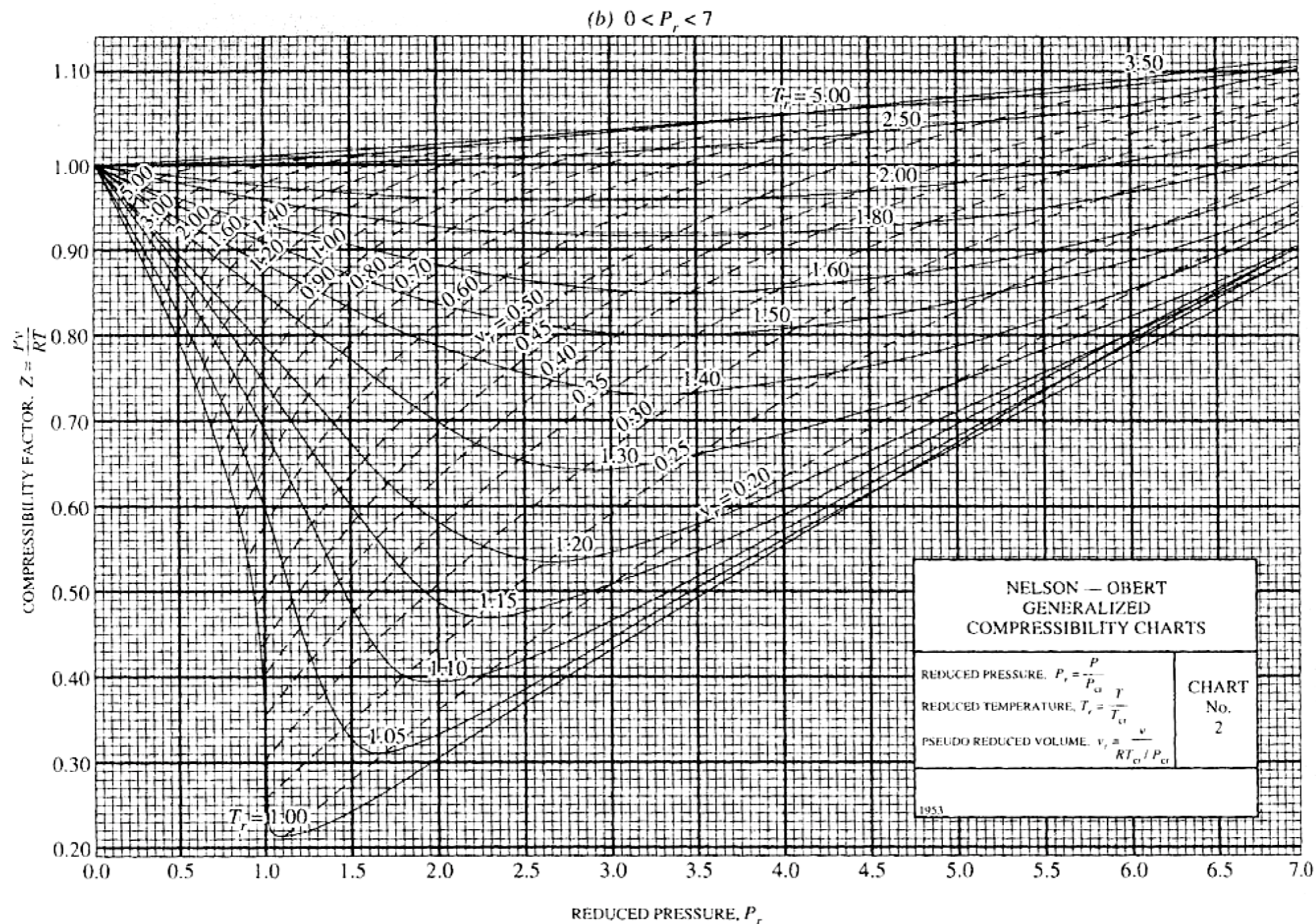
$$Z=f(P_r, T_r, \omega)=Z^0(P_r, T_r)+\omega Z^1(P_r, T_r)$$

fattore acentrico  
di Pitzer

$$\omega = -1 - \log\left(P_r^{\text{sat}}\right)_{\text{Tr}=0.7}$$

# Il gas reale: il fattore di compressibilità

Oltre il 60% dei composti comuni nell'industria chimica hanno uno  $Z_c$  di circa 0.27

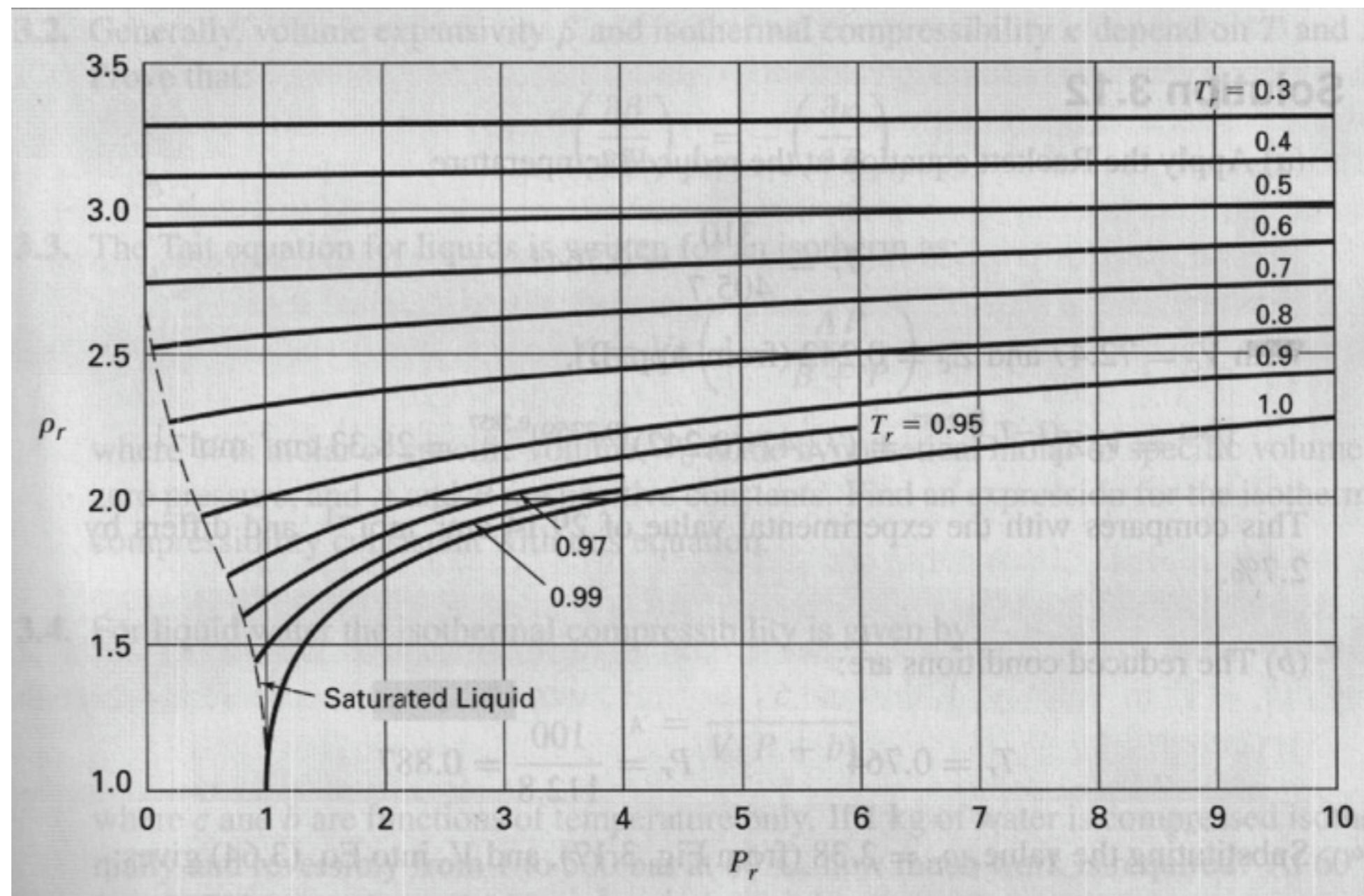




# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Correlazioni generalizzate per i liquidi

$$\rho_2 = \rho_{r2} \frac{\rho_1}{\rho_{r1}}$$



# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Le variazioni di volume si possono scrivere in funzione delle variazioni di  $T$  e  $P$  (differenziale esatto)

$$dV = \left( \frac{\partial}{\partial T} V \right)_P dT + \left( \frac{\partial}{\partial P} V \right)_T dP$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial T} V \right)_P \quad \text{Coeff. di espansione termica volumetrica}$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial P} V \right)_T \quad \text{Coeff. di compressibilità}$$

# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Le variazioni di volume si possono scrivere in funzione delle variazioni di T e P (differenziale esatto)

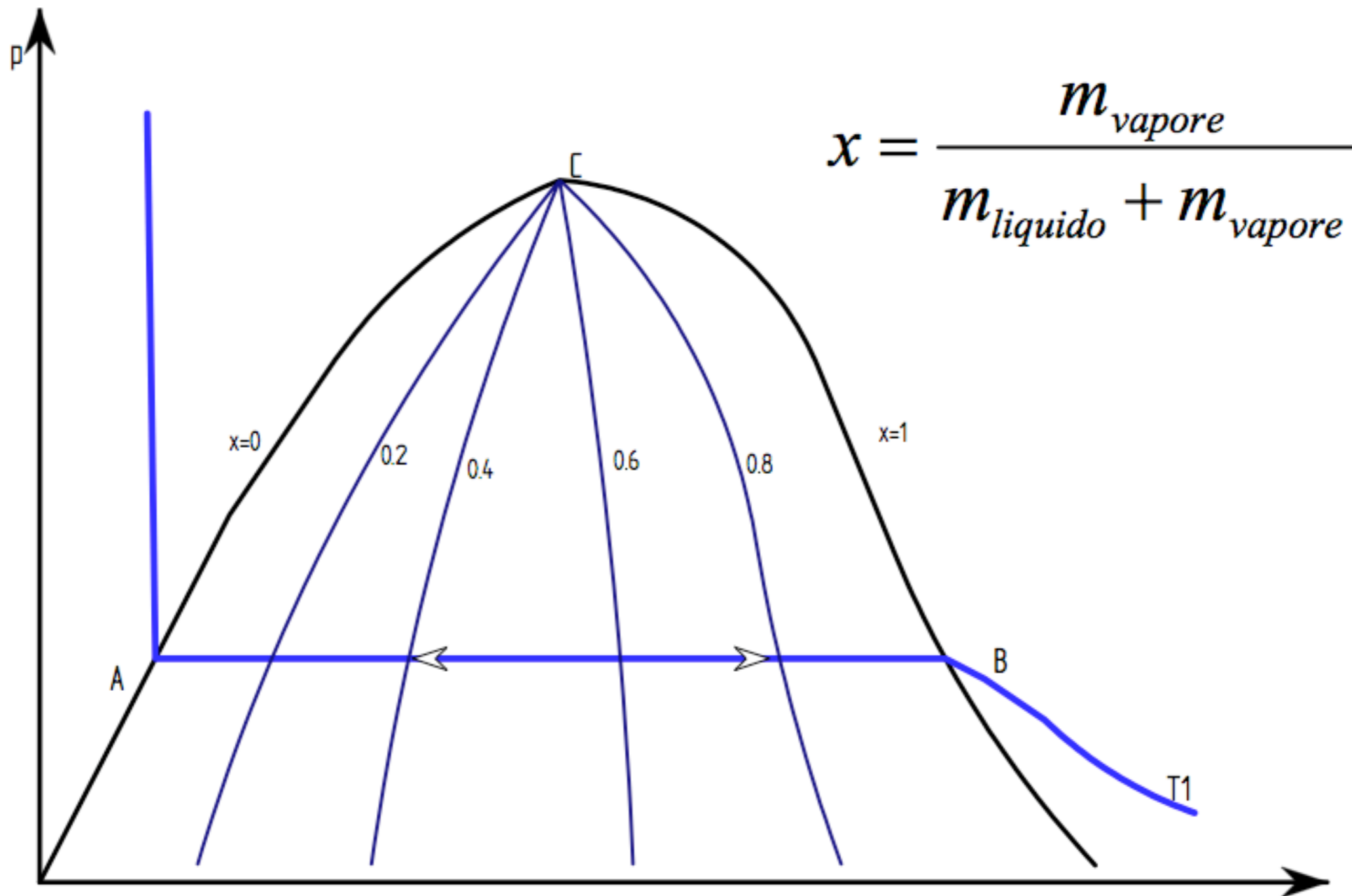
$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

Per variazioni di temperatura e pressione non eccessive,  $\beta$  e  $\kappa$  sono praticamente costanti

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

# La transizione liquido-gas

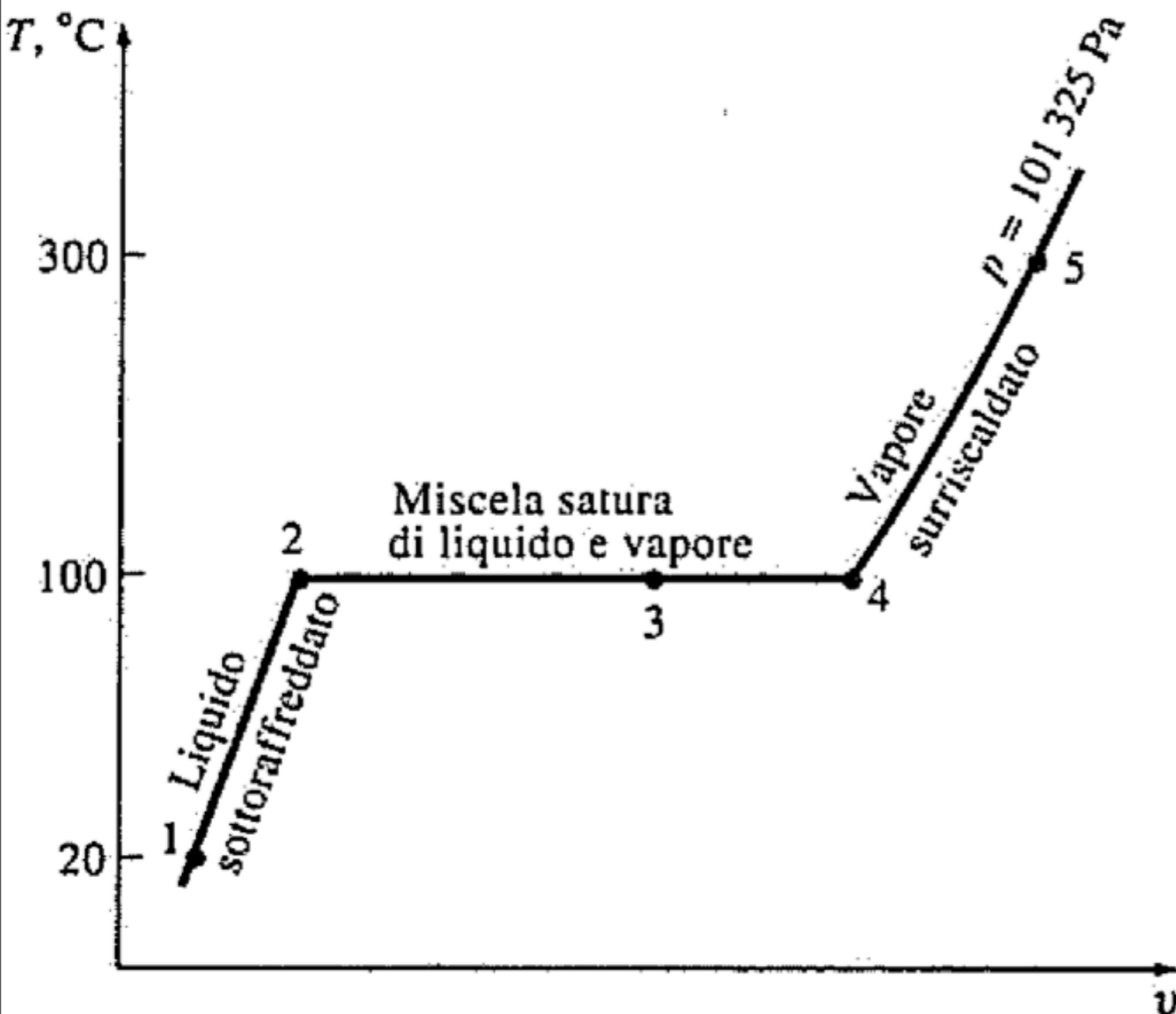
Si definisce **titolo del vapore** la frazione in massa del vapore nella miscela liquido-vapore





# La transizione liquido-gas

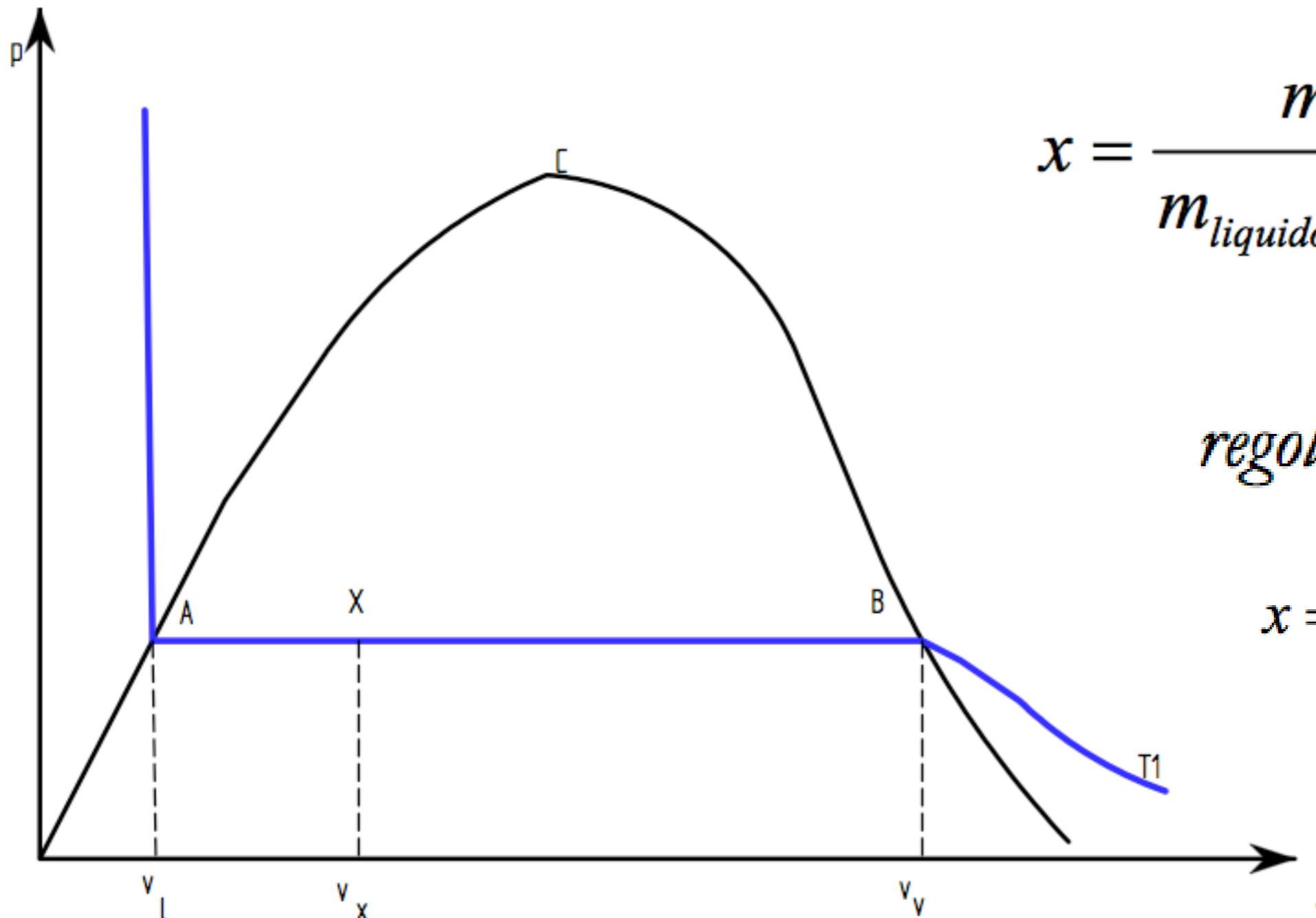
Riscaldando l'acqua da  $20^{\circ}\text{C}$  a  $P$  costante (1 atm) la temperatura aumenta (*trasformazione a calore sensibile*) fino ad arrivare a  $100^{\circ}\text{C}$  (punto 2) a cui inizia il passaggio di fase. Da 2 a 4 l'acqua assorbe calore ma la  $T$  non cambia



finchè non si perfeziona il passaggio di stato (l'energia assorbita per un passaggio di fase si chiama *calore latente*). Arrivati al punto 4, il calore fa aumentare di nuovo la temperatura (del vapore). La pendenza della curva è minore per il gas perchè il volume del gas è più sensibile alla  $T$

# La transizione liquido-gas

Il **titolo del vapore** si può determinare utilizzando la **regola della leva**



$$x = \frac{m_{\text{vapore}}}{m_{\text{liquido}} + m_{\text{vapore}}}$$

*regola della leva*

$$x = \frac{v_x - v_l}{v_v - v_l} = \frac{AX}{AB}$$

# Relazioni (empiriche) PVT per miscele di gas

- **Equazioni cubiche (es. van der Waals):** regole di miscela

$$a = \left( \sum_{i=1}^n y_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad b = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

- **Legge degli stati corrispondenti:** regola di Kay

$$T_c = \sum_{i=1}^n y_i T_{c,i} \quad P_c = \sum_{i=1}^n y_i P_{c,i} \quad \omega = \sum_{i=1}^n y_i \omega_i$$

Proprietà pseudo-critiche

La regola di Kay fornisce risultati accettabili se tutte le componenti della miscela hanno valori di  $T_c$  e  $P_c$  vicine fra di loro (tipicamente entro un fattore 2)