

Esercitazione su proprietà volumetriche di fluidi puri e primo principio

1) Cloruro di metile a 125°C deve essere compresso da 1 bar a 60 bar: calcolare il lavoro necessario per tale compressione, sapendo che i coefficienti dell'equazione viriale per il fattore di compressibilità valgono $B = -207.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $C = 18200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$.

Soluzione

Il lavoro necessario a compiere la compressione vale

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV$$

ma il gas è non ideale e quindi occorre esprimere la pressione in funzione del volume tenendo conto che

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

e che

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

Poichè occorre esplicitare la pressione, si sfruttano le equazioni sopra riportate fino ad ottenere

$$P = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} \right)$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} \right) dV = -RT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} - B \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - C \left(\frac{1}{2V_2^2} - \frac{1}{2V_1^2} \right) \right]$$

Ora, sia V_1 che V_2 sono incogniti e devono essere calcolati, con un metodo iterativo, utilizzando

$$V = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right)$$

come valore di primo tentativo si utilizza quello fornito dall'equazione di stato per $Z=1$

V_1 [cm ³ mol ⁻¹]	V_1 calc [cm ³ mol ⁻¹]
33090	32880
32883	32881
32881	32881

utilizzando lo stesso procedimento si calcola $V_2 = 259.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ed è così possibile calcolare il lavoro.

2) Cinque kilogrammi di tetracloruro di carbonio sono riscaldati da 0°C a 20°C attraverso un processo isobaro (1 bar) meccanicamente reversibile. Sapendo che $\beta=1.2e-3 \text{ K}^{-1}$, $C_p = 0.84 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e ρ (a 0°C e 1 bar) = 1590 kg m^{-3} , calcolare le variazioni di volume, di entalpia, di energia interna nonché il calore e il lavoro associato alla trasformazione.

Soluzione

Essendo il processo isobaro, la variazione di volume dipende solo dalla temperatura secondo l'espressione

$$\frac{dV}{V} = \beta dT$$

che integrata fornisce

$$V_2 = V_1 e^{\beta(T_2 - T_1)}$$

Nota la densità del gas a 0°C e 1 bar, si ricava V_1 e quindi dalla relazione sopra-scritta $V_2 = 6.44e-4 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Pertanto la variazione di volume per unità di massa vale $V_2 - V_1 = 0.15e-4 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, pari a $7.5e-5 \text{ m}^3$ per 5 kg di tetracloruro di carbonio.

Nota la variazione di volume è semplice calcolare il lavoro ($W = 7.5 \text{ J}$).

Il calore si calcola (essendo il processo isobaro) come variazione di entalpia, ovvero come

$$Q = \Delta H = 5 \text{ kg} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 84 \text{ kJ}$$

Infine si calcola la variazione di energia interna come somma tra il calore e il lavoro, in accordo con il primo principio.

3) *Acetone inizialmente a 20°C e alla pressione di 1 bar, viene riscaldato a volume costante ($V = 1.287 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) fino alla temperatura di 30°C: sapendo che il coefficiente di espansione termica $\beta = 1.487e-3 \text{ K}^{-1}$ e che $k = 62e-6 \text{ bar}^{-1}$, calcolare a quale pressione si porta il sistema.*

Soluzione

Essendo il processo isocoro, l'equazione di espansione volumetrica fornisce

$$k dP = \beta dT$$

che, essendo β e k costanti, può essere facilmente integrata

$$k(P_2 - P_1) = \beta(T_2 - T_1)$$

da cui si ricava $P_2 = 240 \text{ bar}$.

4) Acetone inizialmente a 20°C e alla pressione di 1 bar, occupa un volume $V=1.287 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e viene raffreddato fino a 0°C e compresso fino a 10 bar. Sapendo che il coefficiente di espansione termica $\beta=1.487e-3 \text{ K}^{-1}$ e che $k=62e-6 \text{ bar}^{-1}$, calcolare la variazione di volume del sistema.

Soluzione

Noto che

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

si integra fino ad ottenere

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

da cui si ricava $V_2=1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$