

Esercitazione su deviazioni dall'idealità e funzioni residue

Calcolare il volume, l'energia interna, l'entalpia e l'entropia per 1-butene in fase vapore a 200°C e a 70 bar, considerando che siano nulle l'entalpia e l'entropia di riferimento per liquido saturo a 0°C. Si assumano i seguenti dati: $T_c=420.20$ K; $P_c=40.43$ bar; $\omega=0.191$; T_n (temperatura normale di ebollizione) = 266.9 K; $C_p/R = 1.967 + 31.630e-3 T - 9.837e-6 T^2$.

Soluzione

dalle tabelle E.3 ed E.4 del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione) si ricavano i valori di Z^0 e Z^1 e si calcola il fattore di compressibilità e poi il volume molare del 1-butene alle condizioni sopra descritte, ovvero $Tr = 1.127$ e $Pr = 1.731$ a cui corrisponde

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + 0.191 \cdot 0.142 = 0.512 \quad \text{e} \quad V = 287.8 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Ora si può scegliere il percorso ipotetico per cui calcolare le variazioni delle proprietà sopra citate a partire dallo stato di riferimento, che è quello di liquido saturo, fino alle condizioni richieste. Innanzi tutto occorre prevedere un passaggio di stato da liquido a vapore, in cui la temperatura è 0°C e la pressione è quella di saturazione; seguirà poi la transizione da vapore saturo a gas ideale nelle stesse condizioni (e già questo passaggio necessiterà di un calcolo che coinvolge le proprietà residue); poi - come gas ideale - il 1-butene passerà alle condizioni richieste (200°C e 70 bar); infine sarà riportato - alle stesse condizioni di temperatura e pressione - allo stato di gas reale (e anche questo passaggio necessiterà del calcolo delle proprietà residue).

Dal punto di ebollizione normale e dalle condizioni critiche si ricava che a 0°C la tensione di vapore vale 1.2771 bar.

Dall'eq. di Riedel, si ricava il valore del calore latente di vaporizzazione alla temperatura normale di ebollizione, pari a 22.137 kJ/mol, e dall'eq. di Watson si ricava il calore latente a 0°C, pari a 21810 J/mol.

Dalle relazioni tra le proprietà termodinamiche sappiamo che

$$\Delta S^{L-V} = \frac{\Delta H^{L-V}}{T}$$

da cui ricaviamo la variazione di entropia per questa prima fase, che è pari a 79.84 J/mol K.

Il secondo step prevede che il vapore saturo passi a gas ideale, con conseguente “residuo” di proprietà termodinamiche

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$$

Utilizzando i valori riportati in tabella E.4 del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione), si ricavano $H^R = -0.18314420 = -349.2$ J/mol e $S^R = -0.9$ J/mol K.

Le variazioni di entalpia e di entropia nel terzo stadio della trasformazione ipotizzata sono facilmente calcolabili attraverso le relazioni per i gas ideali

$$\frac{\Delta H}{R} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{R} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \right) dT = AT_1(\tau - 1) + \frac{B}{2}T_1^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3}T_1^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_1} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{RT} dT - \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{R} \langle C_p \rangle_s \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ricavando rispettivamente 20564 J/mol e 22.18 J/mol K.

Infine si passa all'ultimo step, riportano in condizioni reali il 1-butene considerato come gas ideale a 200°C e a 70 bar.

Ancora una volta si utilizzano le relazioni

$$\frac{H^R}{RTc} = \frac{(H^R)^0}{RTc} + \omega \frac{(H^R)^1}{RTc}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$$

e i valori riportati in tabella E.4 del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione), ottenendo $H^R = -8485$ J/mol e $S^R = -14.18$ J/mol K. Si noti come ora le proprietà residue siano molto più significative rispetto a quanto calcolato per il secondo step.

La somma dei contributi calcolati per i vari step fornisce la variazione complessiva di entropia e di entalpia: essendo stato considerato uno stato di riferimento nullo, si ha che - a 200°C e a 70 bar - $H = 34$ kJ/mol e $S = 88.7$ J/mol K e che l'energia interna vale

$$U = H - P V = 32200 \text{ J/mol}$$