Termodinamica — Lezione 1: Sistemi a fase singola e gas ideali

Densità delle miscele · Equazione di stato dei gas ideali · Validità dell’approssimazione · Condizioni standard

Densità di una miscela

Richiamiamo il concetto di densità: $d = m / V$

Consideriamo una miscela di n componenti: abbiamo 2 modi per calcolare la densità della miscela (entrambi richiedono d_i e x_i)

a) Sommando le densità d_i pesate per la loro x_i

$$\bar{d} = \Sigma_i \, x_i \, d_i$$

b) Assumendo l'ADDITIVITÀ DEI VOLUMI

$$\hat{V} = \frac{1}{\bar{d}} = \Sigma_i \frac{x_i}{d_i} \quad \rightarrow \quad \bar{d} = 1 / \hat{V}$$

Quale funziona meglio? Non ci sono regole: b) va bene per sostanze molto simili (es. idrocarburi), mentre se le interazioni sono diverse il volume non è additivo (volume di eccesso ≠ 0)

Esempio: H_2SO_4 al 50% in peso in acqua

Determinare la d di una soluzione di H_2SO_4 al 50% in peso in H_2O con entrambi i metodi, sapendo che:

$d(H_2O, 20\ °C) = 0.998\ g/cm^3$ $d(H_2SO_4, 20\ °C) = 1.834\ g/cm^3$ $d(exp) = 1.3951\ g/cm^3$

$x(H_2O) = 0.500$ $x(H_2SO_4) = 0.500$

a) $\bar{d} = 0.500 \times 0.998 + 0.500 \times 1.834 =$ **$1.416\ g/cm^3$**

$$\text{errore \%} = \frac{d(calc) - d(exp)}{d(exp)} \times 100 = \frac{1.416 - 1.3951}{1.3951} \times 100 = +1.5\%$$

b) $\hat{V} = \frac{0.500}{0.998} + \frac{0.500}{1.834} = 0.7736\ cm^3/g \rightarrow \bar{d} = 1/\hat{V} =$ **$1.2926\ g/cm^3$**

errore = −7.3%

Quale metodo funziona meglio?

Metodo	$\bar{d}$ (g/cm³)	Errore %
a) $\Sigma x_i d_i$	1.416	+1.5%
b) additività dei volumi	1.2926	−7.3%
Sperimentale	1.3951	—

Meglio il metodo a): H_2O e H_2SO_4 non sono sostanze così simili, quindi l'additività dei volumi non regge

Gas ideali e gas reali

Se per liquidi e solidi “trascurare” la Δd con T e P non è un dramma, lo può essere — e lo è — per i gas

Per questi casi serve una relazione tra T, P e V → EQUAZIONE DI STATO

La più semplice per i gas è l’equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

Funziona bene per la maggior parte dei processi che implicano gas a **BASSE P e ALTE T** (perché?), mentre il comportamento di un gas devia dall’idealità ad **ALTE P e BASSE T** → vedremo cosa fare

L'equazione di stato dei gas ideali

$$PV = nRT \qquad \text{e anche} \qquad P\dot{V} = \dot{n}RT$$

Simbolo	Significato
P	pressione ASSOLUTA del gas
T	temperatura ASSOLUTA
V, $\dot{V}$	volume o portata in volume
n, $\dot{n}$	numero di moli o portata molare
R	costante universale (il valore dipende dalle UdM di P, V e T)

Possiamo anche trovare **$P\hat{V} = RT$** con $\hat{V} = V/n$ = VOLUME MOLARE del gas

I gas che obbediscono a PV = nRT sono detti GAS IDEALI o PERFETTI

Volume molare e costante R

Ricordiamo che: **1 mole di qualunque gas ideale a 0 °C e 1 atm occupa V = 22.414 L**

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{energia (lavoro)}}{nT}$$

R	UdM
8.314	$m^3 \cdot Pa / (mol \cdot K) = J / (mol \cdot K)$
0.08206	$L \cdot atm / (mol \cdot K)$
1.987	$cal / (mol \cdot K)$
0.7302	$ft^3 \cdot atm / (lb\text{-}mol \cdot °R)$
10.73	$ft^3 \cdot psi / (lb\text{-}mol \cdot °R)$

Quando PV = nRT è una buona approssimazione?

PV = nRT è un'approssimazione che funziona bene da ≈ 0 °C in su e per P ≲ 1 atm

In linea generale l'errore percentuale è:

$$\varepsilon\ \% = \frac{X(\text{ideale}) - X(\text{reale})}{X(\text{reale})} \times 100$$

|ε| < 1% se:

$\hat{V} = RT/P > 5$ L/mol (80 ft³/lb-mol) per gas BIATOMICI
$\hat{V} = RT/P > 20$ L/mol (320 ft³/lb-mol) per gli ALTRI gas

Esempio: azoto in un contenitore

100 g di N_2 sono conservati in un contenitore a 23 °C e 3.00 psig (= P gauge). a) Assumendo gas ideale, calcolare V in L. b) Stimare se PV = nRT è una buona approssimazione

a) Mettiamo tutto in unità utili:

1) $T = 273.15 + 23 \cong 296\ K$

2) $P(\text{gauge}) = 3.00\ \text{psi} \times \dfrac{1\ \text{atm}}{14.696\ \text{psi}} = 0.20\ \text{atm}$

3) $P = P(\text{atm}) + P(\text{gauge}) = 1 + 0.20 = 1.20\ \text{atm}$ (la P in PV = nRT è ASSOLUTA!)

4) $n(N_2) = 100 / 28 = 3.57\ \text{mol}$ 5) $R = 0.08206\ \text{L·atm/(mol·K)}$

6) $V = \dfrac{nRT}{P} = \dfrac{3.57 \times 0.08206 \times 296}{1.20} = \mathbf{72.3\ L}$

Azoto: l'approssimazione è buona?

b) L'azoto è un gas biatomico → devo usare il criterio $\hat{V} > 5$ L/mol

$$\hat{V} = \frac{72.3\ \text{L}}{3.57\ \text{mol}} = 20.2\ \text{L/mol} > 5\ \text{L/mol}$$ ✓

PV = nRT è una buona approssimazione (errore < 1%)

Nota: con P = 1 + 3.00/14.696 = 1.204 atm si ottiene V = 72.1 L; la differenza è nell'ultima cifra

Condizioni standard

Usare PV = nRT è facile, ma richiede o una tabella di valori di R o una buona memoria → si aggira con l'uso delle CONDIZIONI STANDARD

Gas ideale a T e P: PV = nRT (1)
Definisco Ps e Ts = T e P standard, e scrivo per n = 1 mol: $P_s \hat{V}_s = R T_s$ (2)

Divido (1) per (2):

$$\frac{PV}{P_s \hat{V}_s} = n \frac{T}{T_s} \qquad \left(\frac{P\dot{V}}{P_s \hat{V}_s} = \dot{n} \frac{T}{T_s} \right)$$

Poiché Ps, Ts e $\hat{V}_s$ sono noti, trovo V a diversi n, P e T, e viceversa, senza conoscere R

Ts = 0 °C = 273.15 K, Ps = 1 atm → $\hat{V}_s$ = 22.414 L/mol = 0.022414 m³/mol = 22.414 m³/kmol = 359.05 ft³/lb-mol

Esempio: carica di butano a un reattore

C_4H_{10} a T = 360 °C e P = 3.00 atm, carica a un reattore con $\dot{m}$ = 1100 kg/h → $\dot{V}$ = ?

Conversione dei dati in unità utili: T = 273 + 360 = 633 K ✓ P = 3.00 atm ✓

Passo da $\dot{m}$ a $\dot{n}$: $\dot{n} = \dfrac{1100 \text{ kg/h}}{58.1 \text{ kg/kmol}} = 18.9 \text{ kmol/h}$

$$\frac{P\dot{V}}{Ps\,\hat{V}s} = \dot{n}\,\frac{T}{Ts} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\dot{V} = \dot{n}\,\hat{V}s\,(T/Ts)(Ps/P)}$$

$$\dot{V} = \frac{18.9 \text{ kmol}}{\text{h}} \times \frac{22.414 \text{ m}^3}{1 \text{ kmol}} \times \frac{633 \text{ K}}{273 \text{ K}} \times \frac{1 \text{ atm}}{3.00 \text{ atm}} = \mathbf{328 \text{ m}^3\text{/h}}$$

$MM(C_4H_{10}) = 4 \times 12.01 + 10 \times 1.008 = 58.12$ kg/kmol

Esempio: aria riscaldata e compressa

Vediamo ancora un esempio per capire l'importanza: 10 L di aria a 70 °C e 1 atm vengono riscaldati a 610 °C e compressi a 2.5 atm. Qual è il volume finale del gas?

$$P_1V_1 = nRT_1, \quad P_2V_2 = nRT_2 \qquad \rightarrow \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \rightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{P_2}$$

$V_1 = 10$ L, $T_1 = 273 + 70 = 343$ K, $P_1 = 1$ atm, $T_2 = 273 + 610 = 883$ K, $P_2 = 2.5$ atm

$$V_2 = \frac{1 \times 10}{343} \cdot \frac{883}{2.5} = \mathbf{10.3\ L}$$

Ma se conduco il processo a P = 1 atm = cost → $P_1 = P_2$:

$$V_2 = \frac{V_1}{T_1} \cdot T_2 = \frac{10}{343} \times 883 = \mathbf{25.7\ L}$$