Termodinamica — Lezione 3: Equazioni di stato per gas non ideali

Stato critico · Vapori e gas · Equazione del viriale · Van der Waals e RKS · Fattore di compressibilità

Equazioni di stato per gas non ideali

PV = nRT può essere seriamente poco accurata → due approcci:

1) Diverse EoS per singole specie
equazione del VIRIALE, equazione di VAN DER WAALS per gas reali e di REDLICH-KWONG-SOAVE (RKS)

2) Legge degli stati corrispondenti e fattori di compressibilità
→ regola di Kay per i calcoli PVT in sistemi di miscele di gas non ideali

Temperatura e pressione critiche

IMP: quanto un gas si comporti in modo ideale (ovvero PV = nRT descriva il comportamento di un gas reale) DIPENDE DAI VALORI DI T e P CONSIDERATI RISPETTO A DUE PROPRIETÀ FISICHE SPECIFICHE PER OGNI SPECIE: la Tc e la Pc (costanti critiche)

Def: la più alta temperatura alla quale una specie chimica può coesistere in due fasi (liquido e vapore) è la Tc di quella specie, e la corrispondente pressione è la Pc

Una sostanza che si trovi a Tc e Pc viene definita allo STATO CRITICO

Specie	Tc	Pc
H_2O	374.15 ° C (647.3 K)	218.3 atm
CO_2	31.05 ° C (304.2 K)	72.9 atm

Vapore, gas e fluido supercritico

Ho usato il termine VAPORE → da adesso in poi non dovete più sbagliare:

VAPORE
aeriforme SOTTO la sua Tc

GAS
aeriforme SOPRA la sua Tc

Voi potete condensare isotermicamente (comprimendo) un vapore, ma NON un gas

Sostanze a T > Tc e P > Pc ⇒ FLUIDI SUPERCRITICI

Equazione di stato del viriale

Esprime $P\tilde{V} = RT$ come un'espansione in serie dell'inverso di $\tilde{V}$:

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\tilde{V}} + \frac{C}{\tilde{V}^2} + \frac{D}{\tilde{V}^3} + \ldots$$

con B, C, D, … = funzioni della T e noti come II___, III___, IV___, … COEFFICIENTE DEL VIRIALE (nota: $P\tilde{V} = RT$ se B = C = D = … = 0)

Per la maggior parte delle applicazioni ⇒ TRONCAMENTO DOPO IL II° COEFFICIENTE DEL VIRIALE:

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\tilde{V}}$$

Il secondo coefficiente del viriale

$$B = \frac{R\,Tc}{Pc}\,(B_0 + \omega\, B_1) \quad \text{in L/mol}$$

con ω = FATTORE ACENTRICO DI PITZER = parametro che riflette la geometria e la polarità delle molecole → si trova tabellato nei manuali (adimensionale)

$$B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}} \qquad B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}} \qquad Tr = \frac{T}{Tc}\ \text{(T ridotta)}$$

(B_0, B_1, Tr adimensionali)

Procedura:

- cerco nei manuali Tc, Pc e ω
- calcolo Tr, B_0 e B_1, e poi B
- metto nel viriale e risolvo rispetto a quello che mi manca

Esempio: N_2 a bassa temperatura

2.00 mol di N_2 in un contenitore da 3 L a −150.8 ___C. Stimare P(N_2) con l'eq. dei gas ideali e con l'eq. del viriale e — prendendo la seconda come corretta — l'errore che si commette usando l'eq. dei gas ideali

$T = -150.8 + 273.2 = 122.4\ K$ $\qquad \hat{V} = 3.00\ L / 2.00\ mol = 1.50\ L/mol$

$$\text{Applico } P\hat{V} = RT \rightarrow P(\text{ideale}) = \frac{0.08206 \times 122.4}{1.50} = \mathbf{6.70\ atm}$$

Ora procediamo con il viriale. Dalla tabella: $T_c(N_2) = 126.2\ K$, $P_c(N_2) = 33.5\ atm$, $\omega(N_2) = 0.040$

$$T_r = \frac{122.4}{126.2} = 0.970 \qquad B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{(0.970)^{1.6}} = -0.36 \qquad B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{(0.970)^{4.2}} = -0.056$$

N_2: pressione con il viriale

$$B = \frac{R\,T_c}{P_c}\,(B_0 + \omega\,B_1) = \frac{0.08206 \times 126.2}{33.5}\,[-0.36 + 0.040 \times (-0.056)] = \mathbf{-0.112\ L/mol}$$

Uso il viriale: $\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} \rightarrow P = \frac{RT}{\hat{V}} + \frac{BRT}{\hat{V}^2} = \frac{RT}{\hat{V}}\left(1 + \frac{B}{\hat{V}}\right)$

$$P = \frac{0.08206 \times 122.4}{1.50}\left(1 + \frac{-0.112}{1.50}\right) = \mathbf{6.20\ atm}$$

$$E\,\% = \frac{P(\text{ideale}) - P(\text{viriale})}{P(\text{viriale})} = \frac{6.70 - 6.20}{6.20} = \mathbf{8.1\%}$$

Commento: ovviamente anche l'eq. del viriale NON è esatta (è anch'essa un'equazione di stato approssimata), ma sarà comunque in genere migliore dell'equazione dei gas ideali, che non tiene conto delle interazioni tra le molecole

Nota (Felder & Rousseau): il viriale troncato al II coefficiente è affidabile per specie apolari o debolmente polari e a densità non troppo elevate; ad alte pressioni o vicino alla condensazione si usano le EoS cubiche o il fattore z

Equazioni di stato cubiche: Van der Waals

Un numero di relazioni PVT fanno riferimento alle EQUAZIONI DI STATO CUBICHE perché, riarrangiate, danno equazioni del III$^{\underline{\sim}}$ ordine in $\hat{V}$. La prima della serie è l'eq. di VAN DER WAALS per i gas reali:

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

$$\text{con} \quad a = \frac{27\, R^2\, Tc^2}{64\, Pc} \qquad \text{e} \qquad b = \frac{R\, Tc}{8\, Pc}$$

NOTA: $a/\hat{V}^2$ → tiene conto delle interazioni intermolecolari

b → correzione di volume escluso: le molecole non sono puntiformi, ma occupano un volume proprio

Equazione di Redlich-Kwong-Soave (RKS)

Una tra le più usate EoS cubiche (filone di ricerca):

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha\, a}{\hat{V}\,(\hat{V} + b)}$$

a e b sono funzioni (empiriche) di Tc e Pc; α dipende da ω e dalla T del sistema:

$$a = 0.42747\ \frac{(R\,Tc)^2}{Pc}\quad (L^2\,atm/mol^2) \qquad b = 0.08664\ \frac{R\,Tc}{Pc}\quad (L/mol)$$

$$\alpha = [\ 1 + m\,(1 - \sqrt{Tr})]^{\,2}\quad (adim.) \qquad Tr = T/Tc$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\,\omega - 0.1561\,\omega^2\quad (adim.)$$

Esempio: CO_2 in un contenitore (RKS)

Un contenitore del volume di 2.50 m^3 contiene 1000 mol di CO_2 a T = 300 K. Qual è $P(CO_2)$ in atm? Errore rispetto al gas ideale?

$V = 2.50\ m^3 = 2500\ L \rightarrow \hat{V} = 2500/1000 = 2.50\ L/mol$

Cerchiamo in tabella: $T_c(CO_2) = 304.2\ K$, $P_c(CO_2) = 72.9\ atm$, $\omega(CO_2) = 0.225$ (osservate vs N_2: 0.040!)

$$a = 0.42747 = \frac{(0.08206 \cdot 304.2)^2}{72.9} = \mathbf{3.654\ L^2\ atm/mol^2}$$

$$b = 0.08664 = \frac{0.08206 \cdot 304.2}{72.9} = \mathbf{0.02967\ L/mol}$$

$m = 0.48508 + 1.55171 \cdot 0.225 - 0.1561 \cdot (0.225)^2 = \mathbf{0.8263}$

$\alpha = [1 + 0.8263\ (1 - \sqrt{(300/304.2)})]^2 = \mathbf{1.0115}$

CO_2: pressione con RKS

Metto nella RKS:

$$P = \frac{0.08206 \times 300}{2.50 - 0.02967} - \frac{1.0115 \times 3.654}{2.50 \times (2.50 + 0.02967)} = \mathbf{9.38\ atm}$$

Se uso i gas ideali: $P(id) = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{0.08206 \times 300}{2.50} = \mathbf{9.85\ atm}$

$$E\,\% = \frac{9.85 - 9.38}{9.38} \times 100 = \mathbf{5\%}$$

Equazione di stato del fattore di compressibilità

Il fattore di compressibilità:

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Per un gas ideale ⇒ z = 1 → tanto più z è lontano da 1, tanto meno ideale è il gas

Riarrangiando:

$$P\bar{V} = z\,RT$$

= EQUAZIONE DI STATO z

e dato che $\bar{V} = V/n$, posso anche scrivere:

$$PV = z\,n\,RT$$

o

$$P\bar{V} = z\,\dot{n}\,RT$$

→ *determino z e uso queste equazioni. z si trova tabulato per la maggior parte dei composti sui manuali*

Esempio: portata di metano ad alta pressione

$\dot{V}(CH_4) = 50\ m^3/h$, $P = 40\ bar$, $T = 300\ K$ → $\dot{n}(CH_4) = ?$ Dalle tabelle $z = 0.934$ a 40 bar e 300 K

$$P = 40\ bar \times \frac{101.325\ kPa}{1.01325\ bar} = 4000\ kPa$$

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}}{zRT} = \frac{4000\ kPa \times 50\ m^3/h}{0.934 \times 8.314\ m^3\ kPa/(kmol\ K) \times 300\ K} = \mathbf{85.9\ kmol/h}$$

$$\dot{m} = 85.9\ kmol/h \times \frac{16.04\ kg}{1\ kmol} = \mathbf{1378\ kg/h}$$

Metano: confronto con il gas ideale

Se considero $P\dot{V} = \dot{n}(\text{id})\, RT$ e $P\dot{V} = z\,\dot{n}(\text{reale})\, RT$:

$$\dot{n}(\text{id}) = z \cdot \dot{n}(\text{reale}) = 0.934 \times 85.9 = \mathbf{80.2\ kmol/h} \rightarrow \dot{m}(\text{id}) = \mathbf{1286\ kg/h}$$

$$E\,\% = \frac{1286 - 1378}{1378} \times 100 = \mathbf{-6.7\%}$$

Nota: l'errore esatto è z − 1 = 0.934 − 1 = −6.6% (il −6.7% viene dagli arrotondamenti): a 40 bar il metano non è ideale!