02/03/15

CHIMICA APPLICATA

prof. Cristiano Nicolella

email: cristiano.nicolella@unipi.it
tel. 0502217896 (27896)

Materiale:
- appunti
- slides → sulla pg: www.diccism.unipi.it (password: polvere)
- dispense →

vecchio dipartim. di chimica

Libro: "Chimica applicata" di Brisi, ed. Levrotto e Bella

RICEVIM. mercoledì 11,30 - 13,30

Modalità di esame:
1. CHIMICA GENERALE ≥ 18 — 6 (scritto e orale)
2. CHIMICA APPLICATA ≥ 15 — 6
3. media tra chimica + chimica appl. ≥ 18

↓

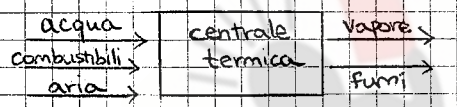
Solo scritto: esercizi e domande a risposta breve

Introduzione:

chimica applicata si occupa di

- MATERIALI = qualcosa che ha una finalità utile (all'uomo), es. legno, metallo, cemento (materiali lapidei), plastica ecc. ≠ MATERIA
- TRASFORMAZIONI = processi chimici o fisici per cui un materiale all'ingresso di un "sistema" si trova trasformato in uscita.

Programma



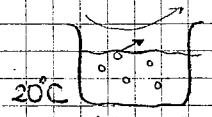
Materiali per un ing. dell'energia
- acqua → ha un fine specifico
- combustibile
- acciaio (corpi metallici)

Trasformazioni
- (fisiche) passaggi di stato (L→V)
- combustioni (chimiche)

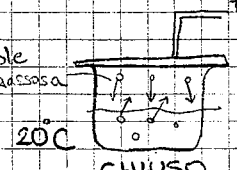
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

"Equilibri di fase" (cap. 1)

es. Liquido → Vapore evaporazione = passaggio di stato



Le molecole d'acqua hanno un'energia cinetica interna che le porta a spostarsi, e in superficie queste tendono a "scappare" dal liquido (evaporazione).
Questo è un sistema dinamico (aperto), e non è mai in equilibrio.



Con il tempo, il numero di molecole allo stato gassoso (vapore) aumenta e queste tenderanno a tornare in fase liquida (condensazione). (Se il recipiente è chiuso).
Si instaura quindi un sistema di equilibrio dinamico perché il numero di molecole che evapora è uguale a quello delle molecole che condensano. (passaggio continuo).
Il passaggio di molecole dipende dalla temperatura.

Questa condizione di equilibrio si definisce Saturazione.
Il vapore e liquido si dicono saturi.
La pressione esercitata dal vapore saturo sul liquido viene chiamata PRESSIONE DI SATURAZIONE o EQUILIBRIO
$P_{SAT}(T)$ → è una funzione della temperatura.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

L'umiditá dell'aria é data dalla pressione parziale dell'acqua all'interno dell'aria.

aria $\begin{cases} N_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{cases}$ $P_{aria} = 1\ atm$

$\rightarrow$ y = frazione molare volumetrica = $\frac{\#\ moli\ acqua}{\#\ moli\ miscela}$

pressione parziale dell'acqua = pressione che eserciterebbe l'acqua se non ci fosse nient'altro.

$$P_{H_2O} = y_{H_2O} \cdot P_{TOT}$$ se $P >$ si ha la condensa

Equazione di CLAPEYRON

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

ΔH: variazione di entalpia (funzione di stato) (non dipende dalla quantitá di materia all'interno del sistema)

ΔV: variazione di volume molare

$$\Delta H = H_{v_{vapore}} - H_{L_{liquido}} \quad (J/mol)$$

Esempio:

acqua a 100°C. Calcolare il volume molare del liquido e del vapore a 100°C.

Sappiamo che la densitá di massa dell'acqua é $T = 100 + 273 = 373\ K$

$$\rho = 1\ g/cm^3 = 1000\ kg/m^3$$

volume specifico $V^* = \frac{1}{\rho} \quad \left(\frac{m^3}{kg}\right)$

volume molare liquido $V_L = V^* \cdot \mathcal{M}_{H_2O} = \frac{1}{1000} \cdot (2+16) = 0{,}018 = 18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{m^3}{Kmol}\right)$

$$\left[\frac{g}{mol}\right] = \left[\frac{kg}{Kmol}\right]$$ (SISTEMA mKS)

V_v?

Dall'equazione di Clausius-Clapeyron nell'equilibrio liquido-vapore, la fase vapore si comporta come un gas perfetto.

$$PV = nRT \rightarrow V^* = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow V\left[\frac{m^3}{mol}\right] = \frac{V^*}{n} = \frac{nRT}{nP} = \frac{RT}{P}$$

T = 373 K

P = 1 atm (no c.n.) poiché é la pressione di saturazione dell'acqua a 100°C.

$$= \frac{8341 \cdot 373\ K}{101325\ Pa} =$$

$$= 30{,}6\ m^3/Kmol$$

Quanto vale R nel sistema mKS?

$n = 1\ Kmol$

$T = 0°C = 273\ K$

$P = 1\ atm = 101325\ Pa$

$V_{1\ mol} = 22{,}414\ l \rightarrow V_{1\ Kmol} = 22{,}4\ m^3$

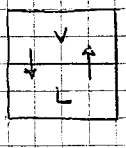
$$PV = nRT \rightarrow R = \frac{PV}{RT} = 8341\ \frac{Pa \cdot m^3}{Kmol \cdot K} = \frac{J}{Kmol \cdot K}$$

opp. $R = 0{,}0820\ latm/K \cdot mol$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 389 9937745

09/03/15

Ripasso ACQUA:



Sistema a saturazione

legge di equilibrio $\mathcal{F}(P,T)=0$ → eq. di Clapeyron (teorica)

→ eq. di Antoine (empirica) $\ln P = A - \frac{B}{T+C}$ (vedi TAB costanti di Antoine)

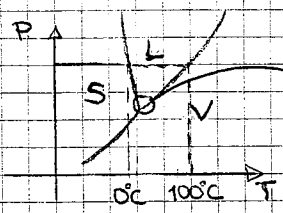


diagramma di STATO

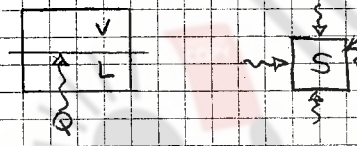
Con il Diagramma di stato dell'acqua sono visibili i passaggi di stato, es:

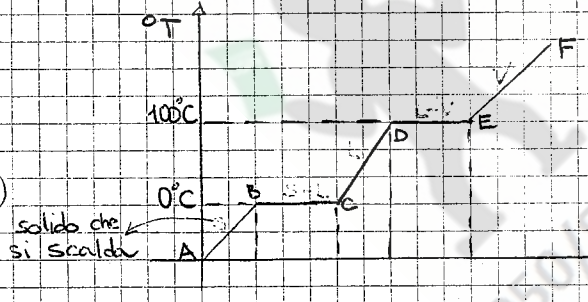
- fusione o solidificazione
- evaporazione o condensazione
- ebollizione
- sublimazione - brinamento

Il raffreddamento invece non è visibile in un diagramma di stato, perché esso non è un equazione di equilibrio. (lo stato termodinamico dell'acqua è in movimento).

Legge di equilibrio → determinata con il riscaldamento

Si mantiene costante la pressione (P=1atm) e si fornisce calore.





Questa poi viene interpolata con la legge di Antoine.

Come varia la T° nel tratto CD?

$$[J] \quad dQ = m\,c_p(T)\,dT = dH$$

quantità infinitesima (piccola) di calore

Come varia la T° in DE?
Cosa succede nei passaggi di fase?
Cambia la quantità d'acqua!
In D ho 100% di H_2O ed in E ho 0% H_2O perché trasformata in vapore.
Qual'è la variazione della quantità di H_2O trasformata in vapore?

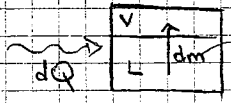
$$dQ(t_1,T_1) = m\,c_p\,dT_1$$

$$dQ(t_2,T_2) = m\,c_p\,dT_2$$

c_p = calore specifico = proprietà della sostanza in funzione della T. Esso varia, quindi in realtà il grafico non è una retta, ma una curva.

Cambia la pendenza a seconda dei calori specifici c_s, c_l, c_v.

$$dQ \rightsquigarrow \boxed{L \;\; \frac{dT}{dm} \;\; m}$$



è legata all'energia scambiata

$$dQ = dm \cdot \lambda(T)$$

calore fornito

massa d'acqua che evapora in base al calore fornito

calore latente di evaporaz. = variazione di ΔH tra le 2 fasi

$\lambda_{L-V} = H_V - H_L$

$\lambda_{S-L} = H_L - H_S$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837145

Esempi:

1) calcolare l'entalpia di evaporizzazione (o calore latente) e pressione di saturazione a 90°C.
Prendo le costanti: A = 16,3872 B = 3885,7 C = 230,17

Usiamo la legge di Antoine:

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} = 16,3872 - \frac{3885,7}{90°C + 230,17} = 4,25$$

(T in °C)

$$P = e^{4,25} = 70,16 \text{ KPa}$$

Usiamo la legge di Clapeyron:

$$\Delta H^{L\to V} = RT^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT_K}\left(A - \frac{B}{T_c + C}\right) = RT_K^2 \frac{d}{dT_K}\left(-\frac{B}{T_c + C}\right) =$$

(T_K in Kelvin, T_c in °C, $T_K - 273$ K; la $D[A] = 0$ quindi A sparisce)

$$D\left[-B(T_K - 273 + C)^{-1}\right] = -B(-1)(T_K - 273 + C)^{-2-1}$$

$$= \frac{B R T_K^2}{(T_K - 273 + C)^2} = 4,527 \frac{J}{mol}$$

(riferita all'unità di massa che rimane tale) $L \to V$ $V \to L$

2) Calcolare il calore latente a 90°C del DECANO (idrocarburo con 10 atomi di C)
A = 13,9748 B = 3642,74 C = 193,858

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} = 13,9748 - \frac{3642,74}{90 + 193,858} = 1,846$$

$$P = 6,337 \text{ KPa}$$

PM molecolare = 142

$$\Delta H = RT^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} = 4,6840 \text{ J/mol decano}$$

→ calore necessario per far evaporare 1 mole di H_2O. Se voglio sapere la massa devo trovare il ΔH espresso in J/Kg.

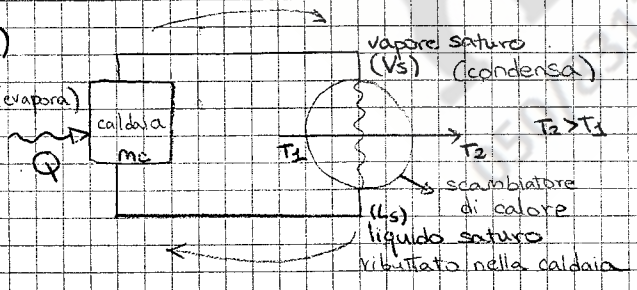
$$\sim \Delta H^{L\varepsilon} = 4,527 \text{ J/mol acqua}$$

$$\Delta H_{decano} = \frac{\Delta H \left[\frac{J}{mol}\right]}{M \left(\frac{g}{mol}\right)} \cdot 1000 g = 4,6840 \frac{J}{mol} \cdot \frac{1}{142 \frac{g}{mol}} \cdot 1000 \frac{g}{Kg} = 330 \frac{KJ}{Kg} \text{ decano}$$

($33 \frac{J}{Kg}$)

$$\Delta H_{acqua} = 2307 \frac{KJ}{Kg} \text{ acqua}$$

3)



Conviene far circolare l'acqua o il decano?
L'acqua perché costa meno! (fattore economico) (disponibile)
Inoltre non è tossica né infiammabile, quindi più sicura.
Ed è energicamente più efficiente. (ha un λ elevato)

La caldaia deve fornire un certo calore:

$$Q = \dot{V} \lambda$$

(calore caldaia; $\dot{V}$ portata H_2O)

Avendo λ elevato ha quindi meno massa di H_2O, ma l'energia è sempre la stessa.

$$Q = W c_p (T_2 - T_1)$$

(Q [KJ], W lavoro, c_p [J/(Kg×K)] [K])

Kcal/(Kg·°C)

$$[J] = [Nm] = [Kg\, m^2 s^{-2}]$$

L'impianto è molto più grande per il decano che per l'H_2O.

H_2O è il miglior vettore energetico al mondo!

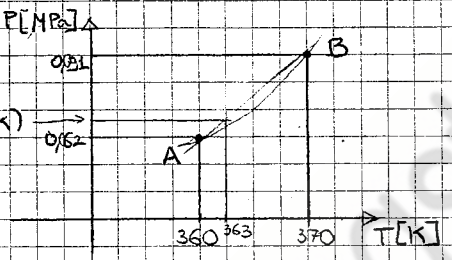
11/03/15

Esercizio:
acqua $T = 90°C = 273+90 = 363K$
$P_{saturaz.} = 7016$ KPa
$\lambda = 41527\ J\,mol^{-1}$

Verifichiamo i valori ottenuti, attraverso le tabelle:

T[K] (intervallo 10K)	P[MPa] (di satur.)	H_L	H_V
360	0,062194 = A		
363? ←			
370	0,090535 = B		

Come ricaviamo il nostro valore?
Si fa un'interpolazione lineare!



Interpolazione lineare:

$$\frac{363-360}{370-360} = \frac{P_S(363)-0,062194}{0,090535-0,062194}$$

$$P_S(363) = 0,0707\ MPa = 70,7\ KPa$$

TABELLA

T[K]	P[MPa]	ρ	H_V [$KJ\,mol^{-1}$]	H_L	λ [$KJ\,mol^{-1}$]
360	0,062194		47,819	6,5538	41,265
363? ←					
370	0,090535		48111	7,3121	40,798

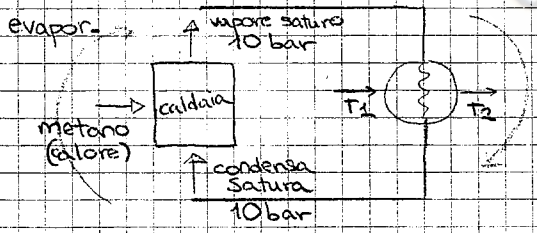
$\lambda = H_V - H_L$

λ a 90°C?
Facciamo l'interpolazione lineare come prima:

$$\frac{363-360}{370-360} = \frac{\lambda(363)-41,265}{40,798-41,265}$$

$$\lambda(363) = 41,12\ KJ\,mol^{-1} = 41120\ J\,mol^{-1}$$ OK

Esercizio:



$\dot{m}$ = 1000 Kg/h vapore
portata
P = 10 bar
W? (potenza)

NOTA: Abbiamo 1000 Kg d'acqua satura a 10 bar, da evaporare.
Quanto calore serve?

$m = 1000$ kg $P = 10$ bar ⇝ J $E = m \cdot \lambda$ [J]

Se invece della massa abbiamo la portata, non serve l'energia, ma la potenza.

$\dot{m} = 1000$ Kg/h $\dot{E} = \dot{m}\lambda$ [J/s] (potenza di energia/termica)

⇓