

## Gas reale e punto critico

### ANALISI QUANTITATIVA DI UN GAS REALE E RAPPRESENTAZIONE DEL PUNTO CRITICO

- Osservazione dello stato liquido e gassoso dell'esafluoruro di zolfo
- Registrazione delle isoterme nel diagramma  $p$ - $V$ .
- Osservazione delle deviazioni dei gas reali dallo stato di gas ideale.
- Rappresentazione del punto critico.
- Registrazione delle curve di pressione del vapore saturo.

UE2040300

01/18 JS/GH/UD

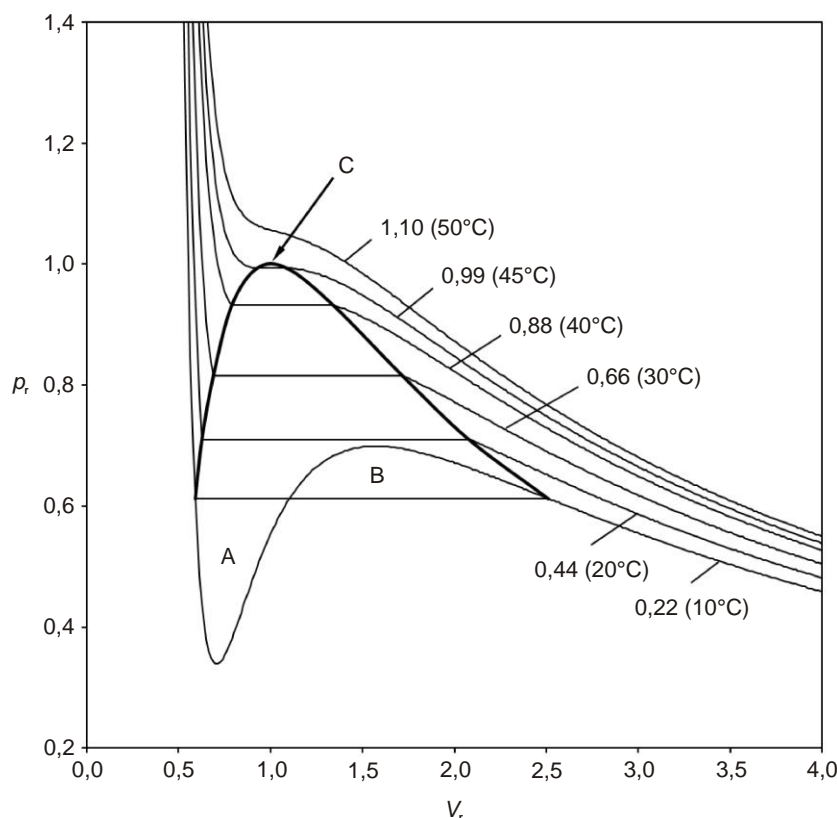


Fig. 1: Diagramma di fase di Clapeyron, isoterme derivate in base alla forma ridotta dell'equazione di van der Waals (valori fra parentesi: temperature specifiche dell'esafluoruro di zolfo).

### BASI GENERALI

Il punto critico di un gas reale è caratterizzato dalla temperatura critica  $T_c$ , dalla pressione critica  $p_c$  e dalla densità critica  $\rho_c$ . Al di sotto della temperatura critica la sostanza è gassosa se presente in volume elevato, liquida se in piccolo volume. A valori intermedi è presente una

miscela di liquido e gas, la cui componente gassosa, al cambiamento di stato isotermico, aumenta con l'aumentare del volume, mentre la pressione della miscela rimane costante. Poiché il liquido e il vapore hanno diversa densità, essi sono separati nel campo gravitazio-

nale. Con l'aumento della temperatura, la densità del liquido diminuisce e quella del gas aumenta, finché entrambe le densità non raggiungono il valore della densità critica. Al di sopra della temperatura critica non si verifica più alcuna liquefazione. Tuttavia, al cambiamento di stato isothermico, il gas segue la legge di Boyle-Mariotte solo quando si trova decisamente al di sopra della temperatura critica.

Ad un gas ideale si applica l'equazione dei gas perfetti:

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

$p$ : Pressione

$V$ : Volume

$n$ : Quantità di materiale

$R = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$ : costante dei gas universale

$T$ : temperatura assoluta

Il comportamento dei gas reali è rappresentato dall'equazione di van der Waals con buona approssimazione:

$$(2) \quad \left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T.$$

$a$ : Pressione di coesione (pressione interna)

$b$ : Covolume

La pressione di coesione riguarda esplicitamente le forze di van der Waals fra le molecole gassose, mentre il covolume riguarda la dilatazione delle stesse.

Le isoterme nel diagramma  $p$ - $V$  soddisfano quindi la seguente equazione:

$$(3) \quad p(V) = \frac{R \cdot T}{(V/n) - b} - \frac{a}{(V/n)^2}.$$

Dato che l'isoterma critica crea un punto di sella (Fig. 1), vale:

$$(4) \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{crit}} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{d^2p}{dV^2} \right|_{\text{crit}} = 0.$$

Da qui deriviamo la pressione di coesione e il covolume:

$$(5) \quad a = \frac{3 \cdot V_{\text{crit}} \cdot p_{\text{crit}}}{n^2} \quad \text{e} \quad b = \frac{V_{\text{crit}}}{3 \cdot n}.$$

Con l'inserimento nell'equazione (3) e introduzione delle dimensioni ridotte

$$(6) \quad p_r = \frac{p}{p_{\text{crit}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{crit}}} \quad \text{e} \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

otterremo la forma ridotta dell'equazione di van der Waals

$$(7) \quad \left( p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3 \cdot V_r - 1) = 8 \cdot T_r,$$

che non dipende dal materiale. Le isoterme soddisfano la forma ridotta dell'equazione

$$(8) \quad p_r(V_r) = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}.$$

Nella rappresentazione grafica, in forma di piano di Clapeyron (Fig. 1), evidenziano un minimo e un massimo al di sotto della temperatura critica. In effetti durante una compressione isoterma, la pressione rimane costante a partire da un determinato valore, anche quando si riduce ulteriormente il volume e le isoterme hanno un andamento uniforme isobaro (linee

dritte orizzontali in Fig. 1). Lungo le linee orizzontali, ha luogo la condensazione del gas in forma liquida. Come condizione marginale per la posizione delle linee orizzontali, si richiede che entrambe le superfici A e B siano uguali. L'involgimento delle linee orizzontali viene definito Sistema bifase e indica la regione bifasica, in cui gas e liquido coesistono.

L'esafuoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ ) è particolarmente indicato per le analisi delle proprietà dei gas reali in quanto la sua temperatura critica ( $T_C = 319 \text{ K}$ ) e la sua pressione critica ( $p_C = 37,6 \text{ bar}$ ) sono comparativamente basse. Inoltre, è atossico e può essere utilizzato senza problemi durante le lezioni e i corsi di training.

L'apparecchio per esaminare il punto critico è costituito da una cella di misura trasparente particolarmente ermetica e resistente alla pressione. Il volume nella cella di misurazione viene variato ruotando un volantino a regolazione fine, grazie al quale la variazione di volume può essere letta con una precisione pari a 1/1000 del volume massimo. La pressione viene creata da un sistema idraulico con olio di ricino di qualità idonea per applicazioni medicali. La cella di misura e il sistema idraulico sono separati da una guarnizione conica in gomma che si arrotola in caso di variazione del volume. Grazie a questa costruzione, la differenza di pressione tra la cella di misura e la camera dell'olio è praticamente irrilevante. Un manometro misura pertanto la pressione dell'olio invece della pressione del gas senza richiedere un volume morto nella spazio gassoso. La cella di misura è avvolta da una camera d'acqua trasparente. Durante la prova, tramite un dispositivo a termostato (bagno d'acqua) viene impostata una temperatura costante in modo molto preciso e la temperatura può essere letta e controllata da un termometro digitale.

L'osservazione delle transizioni dalla fase gassosa a quella liquida e viceversa consente quindi di esaminare, grazie al volume morto minimo, sia la formazione della prima goccia di liquido che la scomparsa dell'ultima bolla di gas.

## LISTA DI APPARECCHI

1	Apparecchio per il punto critico	1002670 (U104001)
1	Termostato a circolazione/immersione @230V	1008654 (U144002-230)
oppure		
1	Termostato a circolazione/immersione @115V	1008653 (U144002-115)
1	Termometro tascabile digitale rapido	1002803 (U11853)
1	Sensore a immersione NiCr-Ni Tipo K -65-550°C	1002804 (U11854)
2	Tube di silicone, 6 mm	1002622 (U10146)

*Ulteriormente necessario:*

Esafuoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ )

Liquido refrigerante (per es. Glystantin® G 30 prodotto da BASF) per realizzare il mezzo termico

Compressore o pompa ad aria per bicicletta e valvola da bicicletta per la calibrazione del volume

## NORME DI SICUREZZA

Prima della messa in funzione e utilizzo dell'apparecchio per il punto critico, leggere attentamente e seguire le indicazioni di sicurezza riportate al Capitolo 2 delle istruzioni per l'uso dell'apparecchio.

## INDICAZIONI GENERALI

Al momento della consegna l'apparecchio per il punto critico è riempito con olio idraulico ma non con il gas di prova.

Prima del riempimento con il gas di prova, è necessario eseguire una calibrazione del volume utilizzando l'aria come gas ideale. La calibrazione del volume e il riempimento con il gas di prova sono descritte alla sezione "Esecuzione" delle presenti Istruzioni per l'uso dell'esperimento.

Per le istruzioni di immagazzinamento in caso di pause prolungate, consultare il paragrafo 9 delle presenti Istruzioni per l'uso dell'apparecchio per il punto critico.

A causa dell'inevitabile diffusione del gas di prova attraverso la guarnizione a cappello, dopo periodi di inutilizzo prolungati e prima di un immagazzinamento programmato dell'apparecchio senza gas di prova è necessario degassare l'olio idraulico come descritto nel paragrafo 10.

Il manicotto filettato nella staffa deve essere ingrassato regolarmente e verificato a distanze superiori. Ciò è descritto nel paragrafo 11.

Gli interventi di manutenzione descritti nel paragrafo 12 sono necessari solo in caso di compromissione della funzione delle parti in gomma dovuta a invecchiamento.

## MONTAGGIO

- Posizionare l'apparecchio ad un'altezza adeguata per osservare la cella di misura e orientarlo in modo tale che la valvola di sicurezza non sia rivolta verso persone o oggetti che necessitano di protezione.
- Collegare i tubi di silicone dall'uscita del termostato a circolazione all'ingresso del rivestimento termico e dall'uscita del rivestimento termico all'ingresso del termostato a circolazione.
- Preparare un mezzo termico con 2 parti d'acqua e 1 parte di refrigerante.
- Riempire il termostato a circolazione.

## ESECUZIONE

### Calibrazione del punto zero

Il punto zero della scala del volume deve essere determinato mediante una calibrazione.

A tale scopo ci si avvale del fatto che in un range di pressione di 1–50 bar e nel range di temperatura di 270–340 K l'aria si comporta come un gas ideale (il fattore di gas reale differisce da 1 di meno dell'1%). Pertanto, con una temperatura costante (ad es. a temperatura ambiente), per due corse del pistone  $s_0$  e  $s_1$  e per le relative pressioni  $p_0$  e  $p_1$  dell'aria racchiusa vale la seguente equazione:

$$(9) \quad p_0 \cdot s_0 = p_1 \cdot s_1$$

Con  $s_0 = s_1 + \Delta s$  dopo l'inversione si ottiene:

$$(10) \quad s_1 = \frac{p_0}{p_1 - p_0} \cdot \Delta s$$

Regolazione grossolana delle scale:

- Aprire completamente la valvola di regolazione.
- Allentare la vite senza testa della scala rotante di mezzo giro (ora la scala può essere facilmente ruotata sull'asta filettata senza muovere il volantino; la rotazione libera viene però ostacolata da un pezzo di pressione elastico).
- Svitare il volantino fino a quando non si avverte una resistenza notevole.
- Senza muovere il volantino, ruotare la scala rotante sull'asta filettata fino a quando la tacca 0,0 non si trova in alto e la scala fissa non indica circa 48 mm.
- Allentare le viti a testa zigrinata della scala fissa e spostare la scala lateralmente fino a quando la linea in corrispondenza di 48 mm non si trova esattamente sulla linea centrale della scala rotante (ved. Fig. 2).
- Serrare di nuovo le viti a testa zigrinata facendo attenzione a che la scala fissa non prema sulla scala rotante.

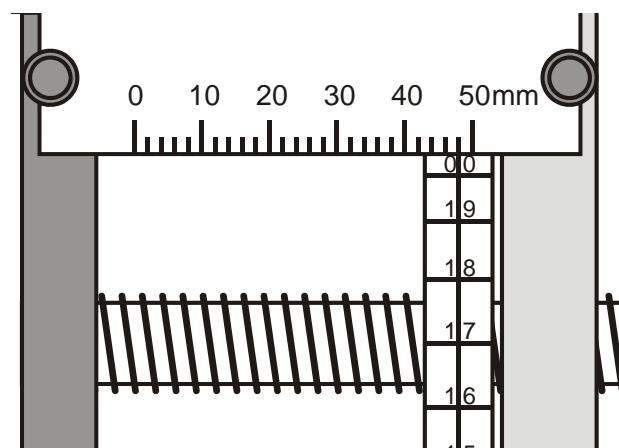


Fig. 2: Indicazione della posizione di pistone 48,0 mm

Correzione del punto zero:

- Chiudere la valvola di regolazione (la pressione nella cella di misura corrisponde ora alla pressione ambiente  $p_0 = 1$  bar; il manometro indica in termini di precisione della misura una sovrappressione di 0 bar).

- Avvitare il volantino fino a quando non viene indicata una sovrappressione di 15 bar (pressione assoluta  $p_1 = 16$  bar).
- Leggere la posizione del pistone  $s_1$  e in base ad essa calcolare la corsa di regolazione  $\Delta s = s_0 - s_1$ .
- Calcolare la posizione del pistone corretta nel punto zero  $s_{1,corr}$  secondo l'equazione 10.
- Impostare la scala rotante sul valore corretto.
- Se necessario, svitare leggermente il volantino e fissare la scala rotante con la vite senza testa.

Esempio di misurazione:

$p_0 = 1$  bar,  $p_1 = 16$  bar,  $p_1 - p_0 = 15$  bar  
 $s_0 = 48,0$  mm,  $s_1 = 3,5$  mm,  $\Delta s = 44,5$  mm  
 da questo si ottiene  $s_{1,corr} = 2,97$  mm.

Pertanto la scala rotante deve essere regolata in modo tale che anziché 3,50 mm venga ora indicato il valore 2,97 mm.

**Nota:**

Dopo aver eseguito la calibrazione del punto zero si ottengono già valori di misurazione qualitativamente validi. Per quanto riguarda  $T$  e  $p$ , la registrazione delle isoterme nella regione bifasica fino al punto critico risulta anche quantitativamente valida. Tuttavia, soprattutto nella fase liquida, la distanza tra le isoterme misurate risulta un po' eccessiva.

**Calibrazione del volume con aria come gas ideale**

La correlazione precisa tra il volume  $V_G$  nella cella di misura e il valore della scala  $s$  dipende dalla quantità di olio versata nella camera dell'olio. Inoltre la camera dell'olio si dilata leggermente in proporzione alla pressione per effetto della molla tubolare situata nel manometro. In caso di aumento della temperatura, l'olio di ricino si dilata maggiormente rispetto al resto dell'apparecchio, per cui con l'aumentare della temperatura la pressione sale in modo leggermente eccessivo. Tutti questi effetti possono essere calcolati dopo un'adeguata calibrazione utilizzando l'aria come gas ideale.

Dall'equazione dei gas ideali (1) si ha:

$$(1) \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R.$$

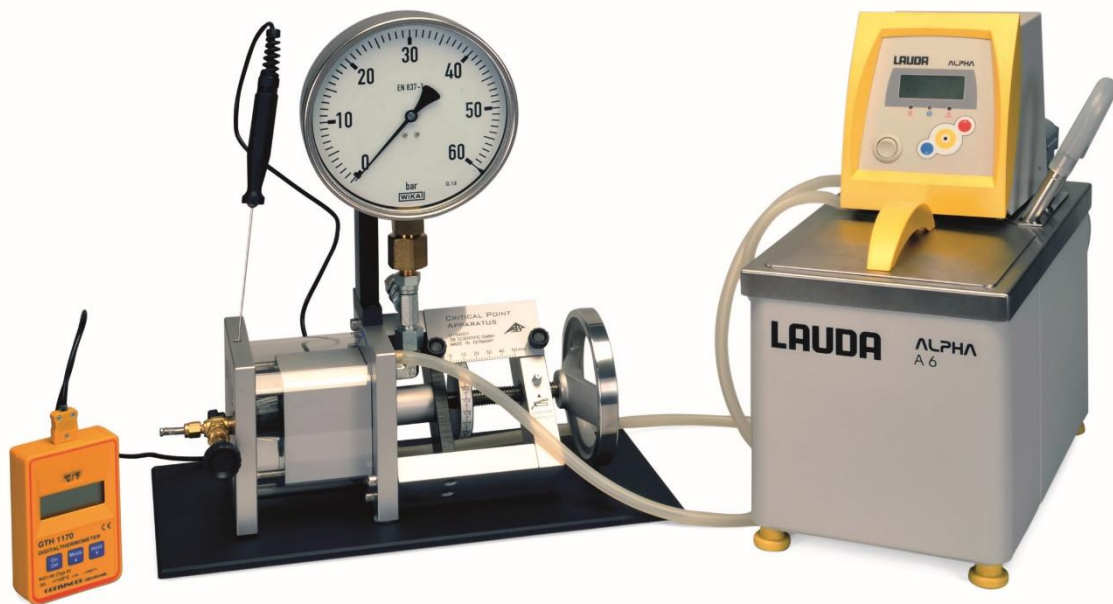


Fig. 3: Disposizione per la misurazione

In questo modo è possibile calcolare la pressione assoluta secondo

$$(12) p = p_e + 1 \text{ bar}$$

partendo dal valore di sovrappressione  $p_e$  ricavato dalla lettura. Per la temperatura assoluta vale la seguente equazione:

$$(13) T = \vartheta + \vartheta_0 \text{ con } \vartheta_0 = 273,15^\circ\text{C}$$

Il volume si calcola secondo

$$(14) V = A \cdot s$$

con  $A = 3,14 \text{ cm}^2$  e la posizione effettiva del pistone

$$(15) s = s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta$$

$s_e$ : posizione del pistone rilevata

$p$ : Pressione assoluta

$\vartheta$ : Temperatura in  $^\circ\text{C}$

$s_0, \beta_p, \beta_\vartheta$ : parametri liberi

Con l'inserimento dell'eq. (13), (14) e (15) nell'equazione (11) si ottiene:

$$(16) \frac{p \cdot (s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta) \cdot A}{\vartheta + \vartheta_0} - n \cdot R = 0.$$

Se si registrano più punti di misurazione  $N$  con temperature e pressioni diverse, è necessario calcolare il termine

$$(17) Q = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i \cdot (s_{ei} + s_0 + \beta_p \cdot p_i - \beta_\vartheta \cdot \vartheta_i) \cdot A}{\vartheta_i + \vartheta_0} - n \cdot R \right)^2$$

e scegliere i parametri liberi  $s_0$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_\vartheta$  e  $n$  in modo tale che il valore  $Q$  sia ridotto al minimo.

- Inserire il tubo flessibile in plastica con diametro interno di 3 mm sul raccordo del gas 1/8".
- Aprire la valvola di regolazione.
- Svitare il pistone con il volantino, ad esempio fino alla posizione 46,0 mm.
- Creare nella cella di misura una sovrappressione di aria di circa 3–8 bar utilizzando il compressore o una pompa ad aria per bicicletta.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Per registrare alcuni valori di misurazione, variare il volume all'interno della cella di misura o la temperatura sui termostati, attendere l'impostazione dell'equilibrio stazionario e leggere la pressione.
- Con un software di adattamento adeguato, definire i parametri  $s_0$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_\vartheta$  e  $n$  in modo tale che l'equazione quadratica degli errori  $Q$  sia ridotta al minimo (cfr. equazione 17).
- Se lo si desidera, portare la scala rotante sul valore  $s_0$  in modo tale che questa correzione non sia necessaria.

Essendo i parametri così determinati, in base all'eq. (15) si ottiene dalla posizione del pistone rilevata  $s_e$  la posizione del pistone effettiva  $s$  e da ciò, in base all'eq. (14) il volume della cella di misura calibrato.

### Riempimento con il gas di prova

L'esafluoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ ) è atossico e assolutamente innocuo per l'uomo. Il valore MAK in presenza del quale vi è il rischio di asfissia per carenza di ossigeno è di 1000 ppm. Ciò corrisponde a circa 6 riempimenti della cella di misura per 1 m<sup>3</sup> di aria.

L' $\text{SF}_6$  è tuttavia altamente inquinante e presenta un effetto serra 24.000 volte maggiore rispetto alla  $\text{CO}_2$ . Pertanto è opportuno non liberare tale sostanza nell'ambiente in quantità notevoli.

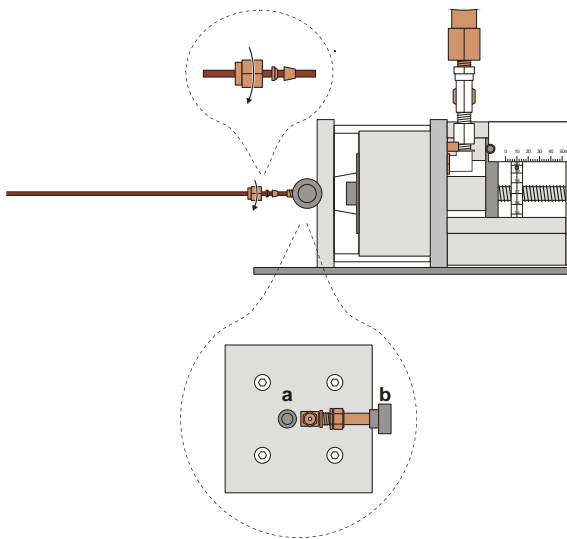


Fig. 4: Collegamento della tubazione rigida (a) valvola di lavaggio, (b) valvola di regolazione

Secondo i principi di "buona pratica di laboratorio", l'allacciamento del gas (ad es. bombola di gas SH ILB e valvola di regolazione eY11 L215DLB180 della ditta Airgas ([www.airgas.com](http://www.airgas.com))) mediante una tubazione rigida (diametro esterno 1/8" ed eventualmente delle riduzioni, ad es. della ditta Swagelok ([www.swagelok.com](http://www.swagelok.com))) è consigliato soprattutto in caso di utilizzo regolare dell'apparecchio per il punto critico.

Il riempimento ha inizio con una serie di lavaggi per espellere l'aria dalla tubazione. Il numero di lavaggi dipende dalla lunghezza della tubazione (più precisamente dal rapporto volume raccordo/volume cella di misura). Durante questa procedura il rilascio del gas a effetto serra  $\text{SF}_6$  nell'ambiente deve essere ridotto al minimo.

- Se necessario, estrarre la protezione per il tubo di allacciamento del gas e rimuovere il raccordo del gas 1/8" allentando il dado a risvolto (apertura chiave 11).
- Collegare la tubazione (se necessario con le riduzioni) alla valvola del gas.
- Infilare il raccordo filettato per tubi fornito in dotazione sulla tubazione partendo dal dado a risvolto (ved. Fig. 4, seguire la sequenza e l'allineamento come indicato per la fascetta fermacavi!).
- Inserire la tubazione nella valvola di regolazione e serrare il dado a risvolto fino a quando non sarà più possibile spostare la tubazione con le dita.
- Fissare la valvola di regolazione con una chiave a bocca (n. 13) e serrare il dado a risvolto di ulteriori 270°.

Ora il collegamento è a tenuta di gas. In caso di successivo allentamento del dado a risvolto, fissare ugualmente la valvola di regolazione con una chiave a bocca.

- Portare il pistone sulla posizione 10 mm con il volantino.
- Aprire lentamente la valvola di regolazione e lasciare entrare l' $\text{SF}_6$  fino a quando non viene indicato il valore di circa 10 bar.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Aprire leggermente la valvola di lavaggio fino a quando il valore della pressione non scende quasi a 0 bar.
- Chiudere la valvola di lavaggio.
- Dopo aver eseguito almeno quattro lavaggi, aprire la valvola di regolazione fino a quando non viene indicato di nuovo il valore di 10 bar.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Riportare il pistone su 46 mm con il volantino.
- Aprire lentamente la valvola di regolazione e richiuderla una volta raggiunto il valore di 10 bar.

In caso di utilizzo occasionale dell'apparecchio, è consigliabile prelevare il gas di prova da una bomboletta di gas MINICAN® (ad es. della ditta Westfalen ([www.westfalen-ag.de](http://www.westfalen-ag.de))). Il tubo di allacciamento del gas di una MINICAN® ha una struttura simile a quella di una valvola su un comune spruzzatore, ovvero si apre quando la MINICAN® viene premuta direttamente sul raccordo del gas.

Anche in questo caso, il riempimento ha inizio con una serie di lavaggi per espellere l'aria.

- Se necessario, estrarre la protezione per il tubo di allacciamento del gas.
- Portare il pistone sulla posizione 10 mm con il volantino.
- Applicare la MINICAN® con l' $\text{SF}_6$  sul raccordo del gas dopo aver rimosso il cappuccio protettivo (Fig. 5).

- Premere la MINICAN®, aprire lentamente la valvola di regolazione (b) e lasciare entrare l'SF<sub>6</sub> fino a quando non viene indicato il valore di circa 10 bar.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Aprire leggermente la valvola di lavaggio fino a quando il valore della pressione non scende quasi a 0 bar.
- Chiudere la valvola di lavaggio.
- Dopo aver eseguito almeno quattro lavaggi, premere la MINICAN®, aprire lentamente la valvola di regolazione e lasciare entrare l'SF<sub>6</sub> fino a quando non viene indicato il valore di circa 10 bar.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Riportare il pistone su 46 mm con il volantino.
- Premere la MINICAN®, aprire lentamente la valvola di regolazione e richiuderla una volta raggiunto il valore di 10 bar.

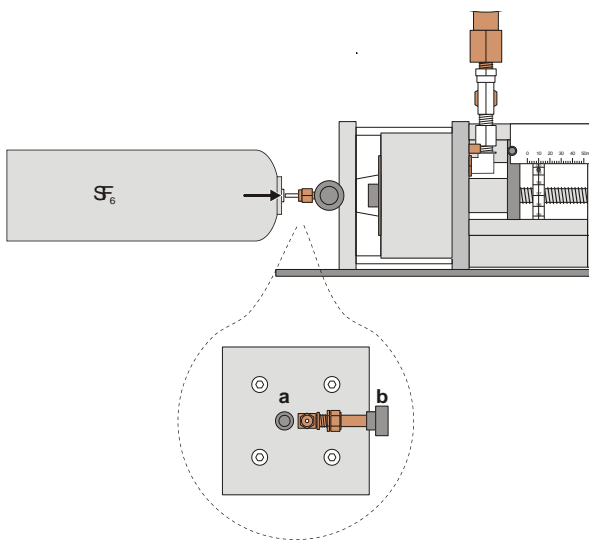


Fig. 5: Riempimento del gas di prova da una bomboletta di gas MINICAN® (a) valvola di lavaggio, (b) valvola di regolazione

Il gas può rimanere nella cella di misura per alcuni giorni.

Se non vengono eseguiti esperimenti, è opportuno riportare il pistone in una posizione con una pressione il più ridotta possibile utilizzando il volantino – ad esempio su 46 mm.

Quando possibile, l'apparecchio dovrebbe restare sempre riempito con il mezzo termico.

**Registrazione delle isoterme**

Durante la transizione di fase da liquido a gassoso, la superficie limite è molto più ampia, a causa delle bolle di vapore che si generano in tutto il liquido, rispetto alla transizione di fase da gassoso a liquido, in cui la superficie limite corrisponde alla superficie del liquido. Durante ogni registrazione di un valore di misurazione, per ottenere l'equilibrio il più veloce possibile, si raccomanda di seguire questa procedura (Fig. 6):

Se la pressione di SF<sub>6</sub> al massimo volume, ossia quando il volantino è svitato completamente, è a 8 – 10 bar, la posizione del pistone va impostata fino a 10 mm dal valore basso al valore alto della pressione, ossia si avvista il volantino.

Per i volumi piccoli, con s<sub>e</sub> < 10 mm la posizione del pistone va impostata fino a 10 mm dalla pressione alta al valore basso, ossia si svita il volantino.

In questo modo, per impostare l'equilibrio servono circa 1–5 min.; i punti di misurazione ai margini della regione bifasica richiedono il tempo più lungo.

- Con il volume massimo, impostare le temperature in sequenza a  $\vartheta = 10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , utilizzando il termostato a circolazione.
- Per ogni temperatura, ridurre gradualmente il volume nella cella di misura fino a raggiungere la posizione del pistone a 10 mm. Per ogni posizione del pistone attendere fino a raggiungere un equilibrio stazionario; rilevare e annotare la posizione del pistone s<sub>e</sub> e la sovrappressione p<sub>e</sub>.
- Quindi aumentare gradualmente il volume partendo dal volume minimo fino a raggiungere la posizione del pistone 10 mm. Per ogni posizione del pistone attendere fino a raggiungere un equilibrio stazionario; rilevare e annotare la posizione del pistone s<sub>e</sub> e la sovrappressione p<sub>e</sub>.

Durante la misurazione degli stati liquido e gassoso, osservare lo stato dinamico durante la transizione di fase e la formazione dei punti di transizione a temperature diverse.

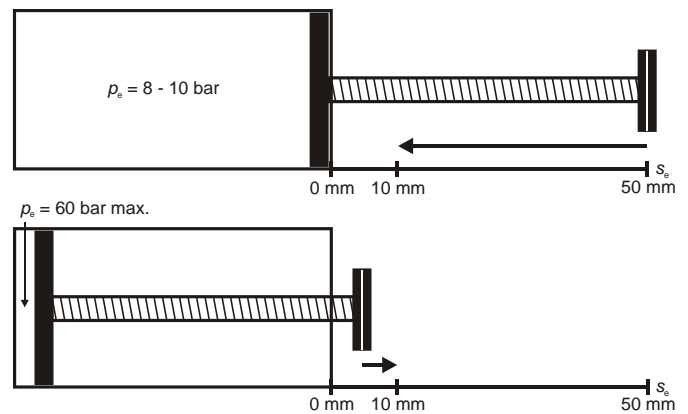


Fig. 6: Impostare il volume in funzione della pressione.

**Determinazione della massa di gas**

- Se necessario, rimuovere la tubazione e montare il raccordo del gas.
- Svitare il volantino, ad esempio fino a 46 mm.
- Aprire leggermente la valvola di regolazione e rilasciare il gas nella busta di plastica attraverso l'apposito raccordo.
- Chiudere la valvola di regolazione.
- Determinare la massa del gas espulso considerando la tara della busta e la spinta statica dell'aria.
- Ridurre il volume della cella di misura fino a quando la pressione all'interno della cella di misura non ritorna al valore originario.
- Dalla differenza di volume prima e dopo lo svuotamento e dal volume ancora presente nella cella di misura, calcolare la massa di gas disponibile in origine.

In alternativa, è possibile confrontare la massa di gas con i valori della letteratura (per es. Clegg et al. in: Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 1.Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1971).

## ESEMPIO DI MISURAZIONE E ANALISI

### Calibrazione del volume con aria come gas ideale

Minimizzando il valore  $Q$  nell'eq. (17) si ottengono i seguenti valori dei parametri, con i valori di misurazione della Tabella 1:

$$(18) \begin{aligned} s_0 &= 0,19 \text{ mm} \\ \beta_p &= 0,023 \text{ mm/bar} \\ \beta_\vartheta &= 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \\ n &= 0,00288 \text{ mol} \end{aligned}$$

#### Nota:

I parametri sono validi per l'apparecchio utilizzato in questo caso. Per ogni apparecchio, eseguire una calibrazione del volume specifica e verificare.

### Determinazione della massa di gas

Massa di gas  $m$ : 1,05 g

Tab. 1: Valori di misurazione per la calibrazione del volume.

$i$	$s_e$ / mm	$\vartheta$	$p$ / bar
1	40,0	20,0°C	6,6
2	20,0	20,0°C	12,4
3	10,0	20,0°C	23,3
4	5,0	20,0°C	41,8
5	3,5	20,0°C	53,9
6	5,0	20,0°C	41,8
7	5,0	10,0°C	38,9
8	5,0	30,0°C	45,3
9	5,0	40,0°C	49,0
10	5,0	50,0°C	53,5

### Registrazione delle isoterme

- Calcolare in base all'equazione (12) le pressioni assolute  $p$  considerando le sovrappressioni rilevate  $p_e$  e la pressione ambiente  $p_0 = 1$  bar; inserire nella Tabella 2 i valori convertiti nell'unità MPa (1 MPa = 10 bar) per ogni temperatura impostata.
- Calcolare i volumi  $V$  in base all'eq. (14) con i parametri (18), da cui calcolare il volume specifico  $v = V / m$  e inserire i dati nella Tabella 2, con l'unità ml / g (1 cm<sup>3</sup> = 1 ml) per ogni temperatura impostata.

### Rappresentazione delle isoterme nel diagramma $p$ - $V$

#### (Piano di Clapeyron)

- Riportare graficamente le pressioni assolute  $p$  rispetto ai volumi specifici  $v$  per ogni temperatura  $\vartheta$  (Tab. 2, Fig. 7).
- Rilevare dal diagramma  $p$ - $v$  in Fig. 7 i parametri del punto critico:

$$\vartheta_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$$

$$p_{\text{crit}} = 3,74 \text{ MPa}$$

$$\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$$

I valori corrispondono in gran parte con i valori della letteratura  $\vartheta_{\text{crit}} = 45,5^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{crit}} = 3,76 \text{ MPa}$  e  $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$  per l'esfluoruro di zolfo.

Le isoterme in Fig. 7 variano sensibilmente fino alla temperatura critica rispetto all'andamento iperbolico del gas ideale e si avvicinano al di sopra dell'iperbole. L'esfluoruro di zolfo si comporta come un gas reale, che anche oltre la temperatura critica non ha ancora raggiunto completamente lo stato ideale.

Lo scostamento dallo stato di gas ideale è evidente anche in un piano di Amegat, ossia nella rappresentazione delle isoterme nel piano  $p$ - $V$ .

Tab. 2: Registrazione delle isoterme: Volume specifico misurato dalla posizione effettiva del pistone e dalla massa effettiva di gas, oltre che dalle pressioni assolute calcolate in base alle sovrappressioni rilevate.

$\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 40^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$	
$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa
0,651	5,24	0,678	5,37	0,724	5,28	0,792	5,14	0,841	5,23	0,913	5,28
0,652	4,75	0,680	4,91	0,729	4,40	0,811	4,48	0,853	4,93	0,947	4,90
0,657	3,88	0,683	4,00	0,741	3,60	0,839	3,92	0,883	4,44	1,017	4,53
0,659	2,96	0,690	3,15	0,757	2,92	0,874	3,54	0,922	4,09	1,069	4,38
0,666	2,07	0,716	2,13	0,801	2,68	0,923	3,37	0,969	3,89	1,203	4,24
0,668	1,65	0,775	2,12	0,860	2,67	0,983	3,35	1,022	3,77	1,350	4,16
0,696	1,64	0,925	2,13	1,009	2,66	1,101	3,35	1,078	3,74	1,498	4,09
0,995	1,63	1,221	2,11	1,158	2,65	1,396	3,33	1,139	3,72	1,642	4,06
1,293	1,62	1,816	2,10	1,754	2,63	1,696	3,31	1,196	3,71	1,789	4,01
1,889	1,61	2,411	2,09	2,349	2,63	1,993	3,30	1,254	3,71	1,937	3,97
2,485	1,60	3,007	2,09	2,348	2,63	2,290	3,32	1,315	3,70	2,079	3,93
3,079	1,60	3,603	2,09	2,944	2,63	2,290	3,30	1,373	3,71	2,229	3,87
3,674	1,61	4,199	2,09	3,541	2,62	2,587	3,27	1,434	3,70	2,371	3,80
4,271	1,61	4,795	2,09	3,838	2,60	2,880	3,20	1,492	3,70	2,517	3,73
4,867	1,60	5,092	2,06	4,130	2,52	3,463	2,98	1,553	3,70	2,662	3,66
5,461	1,59	5,388	2,03	4,716	2,36	4,045	2,77	1,611	3,70	2,804	3,60
5,463	1,60	5,976	1,91	5,889	2,06	4,627	2,57	1,670	3,68	3,095	3,44
6,057	1,60	7,155	1,70	7,066	1,82	5,797	2,23	1,671	3,69	3,386	3,30
6,059	1,61	8,336	1,52	8,247	1,62	6,972	1,95	1,730	3,67	3,386	3,30
6,654	1,59	9,519	1,38	9,429	1,46	6,974	1,95	1,789	3,67	4,544	2,80
7,248	1,56	10,703	1,26	10,613	1,33	8,152	1,73	1,849	3,67	5,710	2,41
7,250	1,58	11,890	1,15	11,797	1,21	9,332	1,55	1,909	3,66	6,884	2,09
8,431	1,42	-	-	-	-	10,515	1,41	1,966	3,66	8,063	1,85
8,432	1,42	-	-	-	-	11,697	1,28	2,114	3,64	9,239	1,65
9,615	1,30	-	-	-	-	-	-	2,262	3,60	10,420	1,49
10,803	1,18	-	-	-	-	-	-	2,555	3,50	11,604	1,35
11,985	1,09	-	-	-	-	-	-	2,844	3,38	11,609	1,35
11,988	1,09	-	-	-	-	-	-	3,425	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,008	2,90	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,588	2,68	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	5,756	2,31	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	6,930	2,02	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	8,107	1,79	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	9,287	1,60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,467	1,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,651	1,32	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,660	1,32	-	-



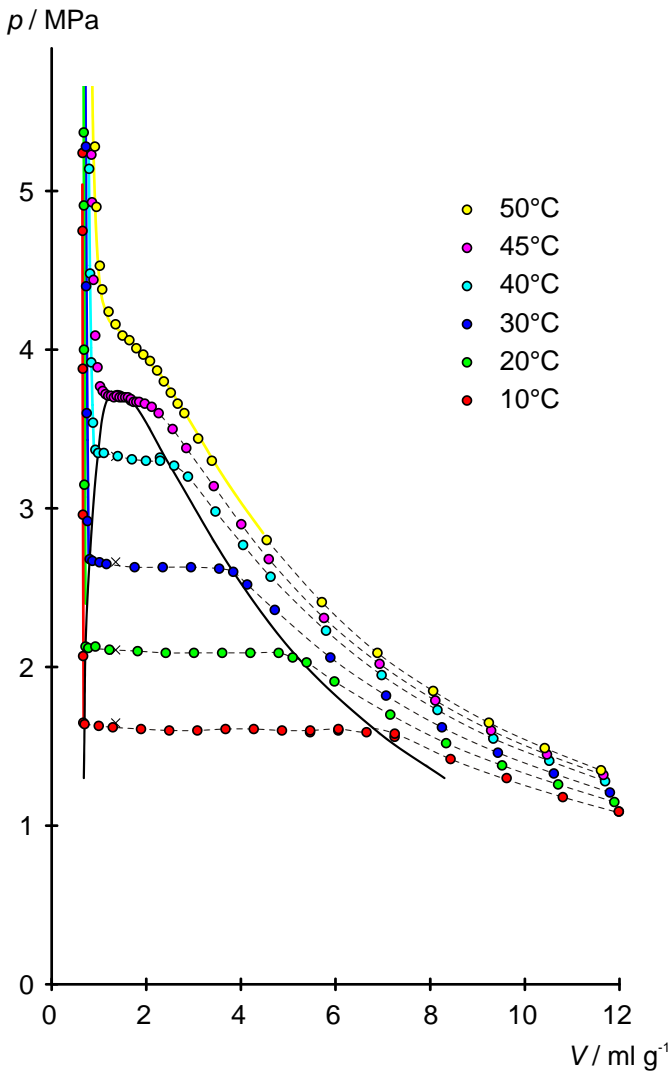


Fig. 7: Diagramma  $p$ - $V$  dell'esafluoruro di zolfo

**Curva di pressione del vapore saturo**

- Calcolare le temperature assolute  $T$  in Kelvin in base all'eq. (3) dalle temperature  $\vartheta$  in gradi Celsius. Rilevare le pressioni assolute costanti  $p$  all'interno dei sistemi bifasici tracciati nella Fig. 7 e riportare graficamente la temperatura assoluta  $T$  (Fig. 8).

I punti di misurazione possono essere ben descritti sfruttando la forma integrata dell'equazione di Clausius-Clapeyron (linea tracciata in Fig. 8):

$$(19) \quad p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = p_0 \cdot e^{a \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

$\Delta H$ : entalpia di vaporizzazione molare  
 $T_0$ : temperatura alla pressione  $p_0$

Per determinare l'entalpia di vaporizzazione tracciando  $\ln(p/p_0)$  in funzione di  $1/T_0 - 1/T$  e adattando la retta (Fig. 9). Di norma, si indica come punto fisso ( $T_0, p_0$ ) il punto di ebollizione normale, ossia la temperatura di ebollizione a pressione normale  $p_0 = 1013,25$  hPa. Dato che per  $\text{SF}_6$  la pressione normale è inferiore alla pressione al punto triplo, non vi è un punto di ebollizione normale, ma un punto di sublimazione normale.

La temperatura di sublimazione normale di  $\text{SF}_6$  corrisponde a  $T_0 = 209,25$  K ( $\vartheta_0 = -63,9^\circ\text{C}$ ). L'entalpia di vaporizzazione molare al punto di sublimazione normale segue dall'incremento lineare  $a$ :

$$(20) \quad \Delta H = a \cdot R = 2136 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Il valore si discosta di ca. il 20% dal valore di letteratura  $\Delta H = 22$  kJ/mol (secondo la scheda dati di Messer AG:  $153,20$  kJ/kg  $\cdot$   $146,05$  g/mol =  $22,37$  kJ/mol a  $-63,9^\circ\text{C}$ ), mentre il punto fisso selezionato si trova sulla curva di sublimazione e, inoltre, l'entalpia di vaporizzazione molare dipende dalla temperatura e non è costante, come presupposto nell'adattamento.

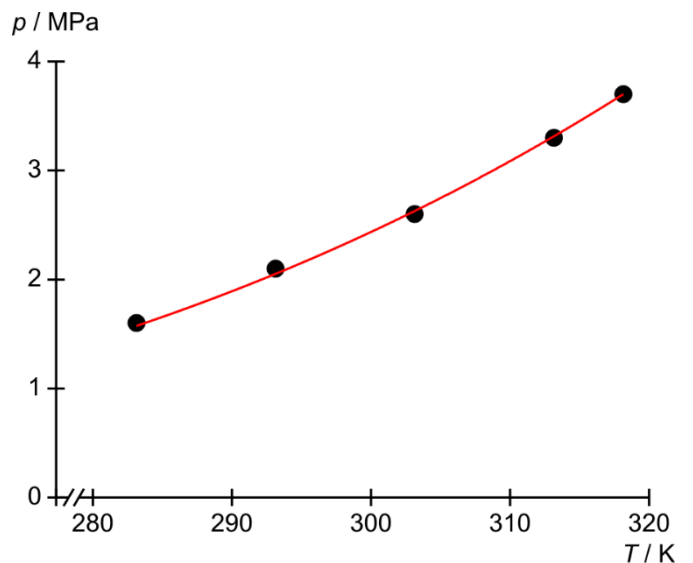


Fig. 8: Curva di pressione del vapore saturo di esafluoruro di zolfo.

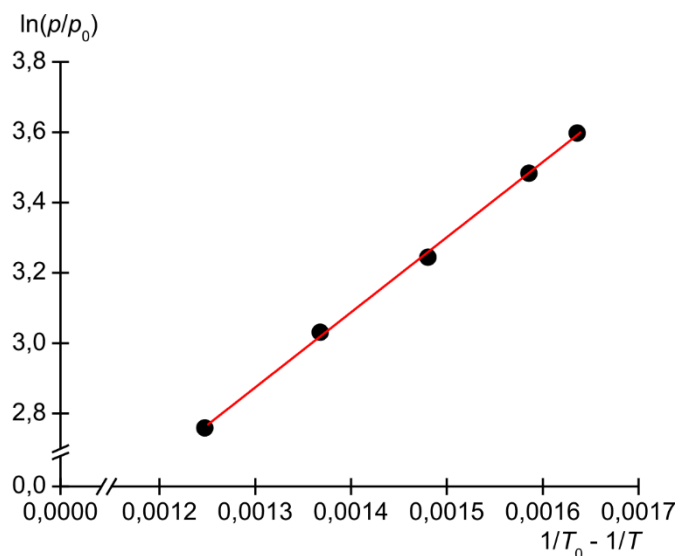


Fig. 9: Applicazione logaritmica semplice dei valori di misurazione per determinare l'entalpia di vaporizzazione molare partendo da un adattamento della retta.