

Esercitazione su equilibrio liquido-vapore

1) Alla temperatura di 100°C, calcolare la pressione e la composizione in fase vapore in equilibrio con una miscela in fase liquida costituita al 41% molare in benzene e al 34% molare in etilbenzene, il resto essendo toluene.

Soluzione

Si classificano i componenti della miscela numerandoli da 1 a 3, a partire dal componente più volatile (per individuare le rispettive volatilità si vedano le temperature normali di ebollizione) e si riportino i valori delle costanti per l'equazione di Antoine.

Mediante l'equazione di Antoine si calcolano poi le tensioni di vapore per ogni specie a 100°C.

Per ogni componente si scrive la legge di Rault:

$$P y_i = x_i P_i^{sat}$$

Le tre equazioni che si ricavano vengono sommate tra di loro e si ricava la pressione.

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} + x_3 P_3^{sat} = 0.41 \cdot 180 + 0.34 \cdot 74 + 0.25 \cdot 34 = 108 \text{ kPa}$$

Sempre utilizzando la legge di Rault scritta per ognuno dei componenti si ricava la composizione in fase vapore.

I dati sono riassunti nella tabella che segue.

Specie	Benzene (1)	Toluene (2)	Etilbenzene (3)
Tn [°C]	80	110.6	136.2
Coefficients di Antoine			
A	13.7819	13.9320	13.9726
B	2726.81	3056.96	3259.93
C	217.572	217.625	212.300
P ^{sat} [kPa]	180	74	34
y _i	0.71	0.18	0.11

2) Calcolare la temperatura e la composizione della prima bolla per una miscela acetone/clorobenzene al 74% molare in acetone, alla pressione di 110 kPa.

Soluzione

Si considera un sistema in condizioni ideali per cui vale la legge di Rault

$$P y_i = x_i P_i^{sat} \quad (1)$$

Essendo la temperatura incognita, non è possibile conoscere il valore della tensione di vapore e, quindi, il calcolo della composizione in fase vapore non è immediato.

Si calcola prima la temperatura così come è descritto nella lezione 14.

Dalla somma delle equazioni che descrivono l'equilibrio per i singoli componenti si perviene a

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 + x_2 \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}} \quad (2)$$

Si fissa una temperatura di primo tentativo (es.: la media pesata delle temperature di saturazione dei singoli componenti alla pressione del sistema), si calcolano le tensioni di vapore dei due componenti e poi si ricalcola la tensione di vapore del componente 1 dalla equazione 2. Noto questo valore, mediante l'equazione di Antoine si ricava la temperatura e si confronta con quella fissata. Infine si fa la verifica sulla pressione totale del sistema.

I dati necessari alla risoluzione del problema sono quindi: le costanti per l'equazione di Antoine e le temperature normali di ebollizione dei componenti, ricavabili dalla tabella B.2 del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione).

Specie	Acetone (1)	Clorobenzene (2)
Tn [°C]	56.2	131.7
Coefficienti di Antoine		
A	14.3145	13.8635
B	2756.22	3174.78
C	228.060	211.700

La temperatura di primo tentativo è pari a 78.4°C.

A questa temperatura si ha dalla eq.2 si ricava

$$P_1^{sat} = 144.15 \text{ kPa}$$

a cui corrisponde una temperatura pari a 66.9°C, che è ben diversa da quella di primo tentativo, per cui occorre reiterare il calcolo. Con questo valore di temperatura si ha

$$P_1^{sat} = 144.04 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 11.80 \text{ kPa}$$

e dalla eq.2 si ricava

$$P_1^{sat} = 144.49 \text{ kPa}$$

a cui corrisponde una temperatura pari a 67°C, che converge sul valore ipotizzato.

Con questo valore di temperatura si fa un ulteriore controllo sulla pressione totale del sistema, calcolata attraverso la equazione seguente

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} = 0.74 \cdot 144.49 + 0.26 \cdot 11.85 = 110 \text{ kPa}$$

Ora che la temperatura del sistema è nota, si passa al calcolo della composizione della fase vapore, attraverso la legge di Rault

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P}$$

ottenendo i seguenti valori:

$$y_1 = 0.972$$

$$y_2 = 0.028$$

3) Calcolare la pressione e la composizione della prima bolla per una miscela dietilere/cloroformio, al 10% molare in dietilere, alla temperatura di 30°C, sapendo che i coefficienti di attività a diluizione infinita valgono $\gamma_1^\infty = 0.71$ e $\gamma_2^\infty = 0.57$. Una volta calcolata la composizione in fase vapore, si utilizzi questo dato per impostare la risoluzione di un problema di “Dew P”.

Soluzione

Si considera un sistema per cui vale la legge di Rault modificata, con la fase vapore in condizioni ideali

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Per calcolare i coefficienti di attività si utilizzano le equazioni di Margules, i cui coefficienti sono ricavabili dai coefficienti di attività a diluizione infinita, come segue

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty = -0.34$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2^\infty = -0.56$$

Poichè è nota la composizione della fase liquida, il calcolo dei coefficienti di attività è immediato

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] = -0.31 \qquad \gamma_1 = 0.73$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] = -0.002 \qquad \gamma_2 = 0.99$$

Alla temperatura assegnata, le tensioni di vapore valgono rispettivamente 86.59 kPa per il dietilere e 33.73 kPa per il cloroformio e dalla legge di Rault modificata si ricava la pressione (35.4 kPa) e la composizione in fase vapore

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

da cui

$$y_1 = 0.97$$

$$y_2 = 0.03$$