

## Esercitazione su equilibri liquido-vapore non ideali

Una miscela composta da metilacetato(1) e metanolo(2) in equilibrio liquido-vapore è caratterizzata dai coefficienti di attività descritti dalle seguenti equazioni:

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

in cui  $A = 2.771 - 0.00523 T$  (temperatura espressa in K)

Si calcolino:

- 1) pressione e composizione della fase vapore alla temperatura di 318.15 K e per una composizione in fase liquida caratterizzata da  $x_l = 0.75$ ;
- 2) pressione e composizione della fase liquida alla temperatura di 318.15 K e per una composizione in fase vapore caratterizzata da  $y_l = 0.40$ ;
- 3) temperatura e composizione della fase vapore alla pressione di 101.33 kPa e per una composizione in fase liquida caratterizzata da  $x_l = 0.15$ ;
- 4) temperatura e composizione della fase liquida alla pressione di 101.33 kPa e per una composizione in fase vapore caratterizzata da  $y_l = 0.60$ ;
- 5) se esiste, pressione - e composizione – azeotropica alla temperatura di 318.15 K.

### Soluzione

1) è un problema di Bubble P. A 318.15 K si calcolano le tensioni di vapore (utilizzando l'equazione di Antoine con le costanti opportunamente ricavate in appendice sul teso di riferimento):

$$P_1^{sat} = 65.64 \text{ kPa} \qquad P_2^{sat} = 44.51 \text{ kPa}$$

La costante  $A$  che appare nei coefficienti di attività vale 1.107.

Per i coefficienti di attività si ha che

$$\gamma_1 = 1.072 \qquad \gamma_2 = 1.864$$

Utilizzando la somma delle equazioni rappresentanti la legge di Rault modificata, per i due componenti della miscela, si ha:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 73.50 \text{ kPa}$$

Si può quindi calcolare la composizione in fase vapore, come segue

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = 0.718$$

2) questo è invece un problema di Dew P, per il quale, non cambiando la temperatura, sia le tensioni di vapore sia la costante che appare nell'espressioni dei coefficienti di attività, rimangono invariate rispetto al caso 1). La composizione in fase liquida, però, è ora incognita e

– pertanto – il calcolo dei coefficienti di attività non è possibile. Occorre impostare un calcolo iterativo, a partire dalla pressione, secondo la formula seguente

$$P = \frac{1}{y_1 / (\gamma_1 P_1^{sat}) + y_2 / (\gamma_2 P_2^{sat})} \quad (\text{step 1})$$

Si calcola poi la composizione in fase liquida, come segue

$$x_1 = \frac{P y_1}{\gamma_1 P_1^{sat}}$$

con questo valore di composizione in fase liquida si calcolano i coefficienti di attività e si riparte dallo step 1.

Iterando si ottengono i seguenti risultati

$$P = 62.3 \text{ kPa} \quad x_1 = 0.18 \quad \gamma_1 = 2.094 \quad \gamma_2 = 1.04$$

3) questo è invece un problema di Bubble T, per il quale occorre calcolare la temperatura impostando un procedimento iterativo del tutto simile a quanto visto per un problema di Bubble T per equilibri liquido-vapore descritti dalla legge di Rault in condizioni ideali.

Si imposta una temperatura di primo tentativo come media pesata – sulla composizione in fase liquida - delle temperature di saturazione per i due composti coinvolti. Con questo valore di temperatura si calcolano le tensioni di vapore, la costante  $A$  che appare nelle espressioni per i coefficienti di attività, e – nota la composizione in fase liquida – i coefficienti di attività stessi; quindi si calcola la tensione di vapore del composto 1 con la formula seguente

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}} \quad (\text{step 1})$$

Dal nuovo valore di tensione di vapore per il composto si ricava la temperatura

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

e si ricomincia dallo step 1 fino a quando il valore della temperatura non va a convergenza. Infine si calcola la composizione in fase vapore con la seguente formula

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

Nel caso specifico, si ottengono i seguenti risultati:

$$T = 331 \text{ K} \quad y_1 = 0.33$$

4) questo è invece un problema di Dew T, che – rispetto a quanto visto nel punto 3) – presenta la complicazione che non basta chiudere il calcolo iterativo sulla temperatura, in quanto anche la composizione in fase liquida è incognita e questo non consente il calcolo dei coefficienti di attività. Occorre dunque innestare due procedure iterative (una per la temperatura e l'altra per la composizione in fase liquida) l'una nell'altra.

Si procede come descritto di seguito.

Si imposta una temperatura di primo tentativo come media pesata - sulla composizione in fase vapore - delle temperature di saturazione per i due composti coinvolti.

Si calcolano le tensioni di vapore, e la costante  $A$  che appare nelle espressioni per i coefficienti di attività. (step 1)

Si calcola la composizione in fase liquida dalla espressione

$$x_1 = \frac{P y_1}{\gamma_1 P_1^{sat}} \quad (\text{alla prima iterazione si considerano unitari i coefficienti di attività})$$

Con questo valore di composizione in fase liquida si calcolano i coefficienti di attività e si calcola la tensione di vapore del composto 1 con la formula seguente

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}}$$

Dal nuovo valore di tensione di vapore per il composto si ricava la temperatura

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

e si ricomincia dallo step 1 fino a quando il valore della temperatura e della composizione in fase liquida non vanno a rispettiva convergenza.

Si ottengono i seguenti risultati:

$$T = 327 \text{ K} \quad x_1 = 0.46$$

5) per prima cosa occorre determinare se l'azeotropo esiste e, come già visto nella precedente esercitazione sugli azeotropi, occorre determinare le volatilità relative in condizione di diluizione infinita.

Alla temperatura indicata dal testo del problema, si ha

$$\alpha_{12}|_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = 4.46 \quad \alpha_{12}|_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = 0.49$$

per cui l'azeotropo esiste.

In condizioni azeotropiche si ha che

$$x_1 = y_1 \quad \alpha_{12} = 1 \quad \frac{\gamma_1^{azeo}}{\gamma_2^{azeo}} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = 0.678$$

date le espressioni dei coefficienti di attività, si ricava che

$$\ln\left(\frac{\gamma_1^{azeo}}{\gamma_2^{azeo}}\right) = A(1 - x_{1azeo})^2 - Ax_{1azeo}^2 = A(1 - 2x_{1azeo}) = \ln(0.678)$$

Si ricava

$$x_{1azeo} = 0.675$$

mentre la pressione vale

$$P_{azeo} = \gamma_1^{azeo} P_1^{sat} = 74 \text{ kPa}$$