

Esercitazione su azeotropia

1) Verificare l'esistenza dell'azeotropo per una miscela dietilere/cloroformio, alla temperatura di 30°C, sapendo che i coefficienti di attività a diluizione infinita valgono $\gamma_1^\infty = 0.71$ e $\gamma_2^\infty = 0.57$.

Soluzione

In condizioni azeotropiche si ha $y_i = x_i$ e, pertanto, la volatilità relativa α_{12} è uguale a 1. Ora, dalla legge di Rault modificata, all'azeotropo si ha

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

e quindi, all'azeotropo,

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = 1$$

da cui è possibile calcolare la composizione azeotropica.

Il problema però chiede di verificare se esiste l'azeotropo. La condizione di esistenza dell'azeotropo implica che la volatilità relativa a diluizione infinita, rispettivamente per $x_1=0$ e $x_1=1$, assuma un valore maggiore di 1 e un valore minore di 1.

Si tratta dunque di valutare le seguenti due espressioni

$$\alpha_{12}|_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = 1.83$$

$$\alpha_{12}|_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = 4.68$$

la condizione di azeotropia non è verificata.

2) Per la miscela n-esano/etanolo, calcolare la composizione e la pressione dell'azeotropo, se esiste, a 60°C. Indicando con il pedice 1 tutto ciò che si riferisce al n-esano e con il pedice 2 ciò che si riferisce all'etanolo, si considerino le seguenti costanti per le equazioni di Van Laar: $A_{12} = 1.9195$ e $A_{21} = 2.8463$.

Soluzione

Per i composti coinvolti nel problema si ricavano dalla tabella B.2 del testo Smith, Van Ness e Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7ma edizione) le costanti dell'equazione di Antoine per il calcolo della tensione di vapore alla temperatura del sistema, ottenendo i dati riportati in tabella seguente

Specie	n-Esano (1)	Etanolo (2)
Tn [°C]	68.7	78.2
Coefficients di Antoine		
A	13.8193	16.8958
B	2696.04	3795.17
C	224.317	230.918
P^{sat} [kPa] a T=60°C	74.85	46.9

In condizioni di diluizione infinita si ha:

$$\text{per } x_1=0 \quad \gamma_1^\infty = \exp(A_{12}) = 6.818 \quad \alpha_{12}|_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = 14.03 > 1$$

$$\text{per } x_1=1 \quad \gamma_2^\infty = \exp(A_{21}) = 17.22 \quad \alpha_{12}|_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = 0.09 < 1$$

Dunque, a 60°C esiste l'azeotropo, per il quale vale

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = 1$$

Da quanto scritto sopra si ricava

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = 0.4844$$

e, passando ai logaritmi

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln 0.4844 = -0.7248$$

esplicitando i logaritmi secondo le formule di Van Laar si ha

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 - A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 = -0.7248$$

la cui unica incognita è x_1 , e risolvendo si ottiene $x_1=0.646$.

Questo è ovviamente il valore anche della frazione molare dell'n-esano in fase vapore.

Nota la composizione, è possibile calcolare i coefficienti di attività e, quindi, dalla legge di Rault modificata, la pressione.

$$\gamma_1(x_1 = 0.646) = 1.4707$$

$$\gamma_2(x_1 = 0.646) = 2.3782$$

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 111.6 \text{ kPa}$$