

Termodinamica A.A. 2005/06

ESERCITAZIONE N. 2

1. Acqua e n-ottano formano un sistema immiscibile. Calcolare la temperatura di inizio ebollizione e la temperatura di rugiada di una miscela al 60% in peso di n-ottano a pressione atmosferica. [$T_{eb} = 89^{\circ}\text{C}$, $T_r = 94^{\circ}\text{C}$]
2. Il sistema acetone (45% mol) / acetonitrile (35%) / nitrometano (20%) è a 80°C e 110 kPa. Determinare composizione e quantità delle fasi all'equilibrio (si tratti la miscela come ideale). [$L = 10\%$, $V = 90\%$, *Liquido: acetone = 25%, acetonitrile = 39%, nitrometano = 36%; Vapore: acetone = 47%, acetonitrile = 35%, nitrometano = 18%*]
3. 500 kg di una soluzione acquosa di etanolo al 20% in peso di alcool, alla temperatura di 20°C ed alla pressione di 1 atm, vengono riscaldati fino a 97°C . Il vapore così ottenuto viene mescolato (adiabaticamente) con 100 kg di soluzione a composizione azeotropica, che si trova alla temperatura di 60°C .

Servendosi del diagramma entalpia-concentrazione determinare:

- i. il calore necessario al riscaldamento e la quantità e composizione del liquido rimasto;
- ii. lo stato del sistema dopo il mescolamento.

[i. 164 Mcal, 93 kg al 2% in peso di etanolo; ii. L/V a $\sim 95^{\circ}\text{C}$]

3. 2 kg di una soluzione acquosa di etanolo al 15% in peso di alcool, inizialmente a 20°C ed 1 atm, vengono portati a 96°C . Il vapore formato viene raffreddato in modo tale da diventare per 1/3 liquido e per 2/3 vapore. Il liquido così ottenuto viene versato in un thermos insieme con due cubetti (lato 2 cm) di ghiaccio a 0°C .

Utilizzando il diagramma entalpia-concentrazione calcolare il calore da fornire alla soluzione di partenza ed il calore da sottrarre al vapore. Determinare inoltre la composizione delle fasi liquida e vapore che si fanno equilibrio, e la temperatura raggiunta nel thermos all'equilibrio. [526 kcal, - 192 kcal, 4,8% e 44% in peso di etanolo, $T \sim 85^{\circ}\text{C}$]

4. Un impianto per la produzione di brandy è costituito nelle sue parti principali da un miscelatore di vino e da un distillatore (vedi figura 1). Nel miscelatore (adiabatico) un vino leggero di gradazione alcoolica 9° (la gradazione alcoolica può essere considerata equivalente alla percentuale in peso di alcool) viene "tagliato" con un vino di gradazione alcoolica 15° , ottenendo una miscela a gradazione alcoolica 13° . Il vino leggero proviene dalla cantina e si trova alla temperatura di 0° , quello pesante viene trasportato alla temperatura di 20°C .

Dopo la miscelazione il vino viene riscaldato e mandato ad una camera dove avviene la distillazione. Il futuro brandy, rappresentato dalla fase vapore, ha una gradazione alcoolica di 39° .

Calcolare:

- i. Il rapporto tra le portate dei due vini in ingresso.

- ii. La temperatura del vino in uscita dal miscelatore.
- iii. Nel caso in cui la distillazione avvenga a pressione atmosferica, la composizione del liquido all'equilibrio, il rapporto tra le portate di liquido e di vapore e il calore necessario alla distillazione per ogni kg di vino a gradazione alcolica 9° in ingresso.
- iv. Ripetere i calcoli di cui al punto iii. per una pressione nel separatore di 0,5 atm (Ipotesi: si considerino ancora valide, alla nuova pressione, le condizioni di azeotropo ad 1 atm).

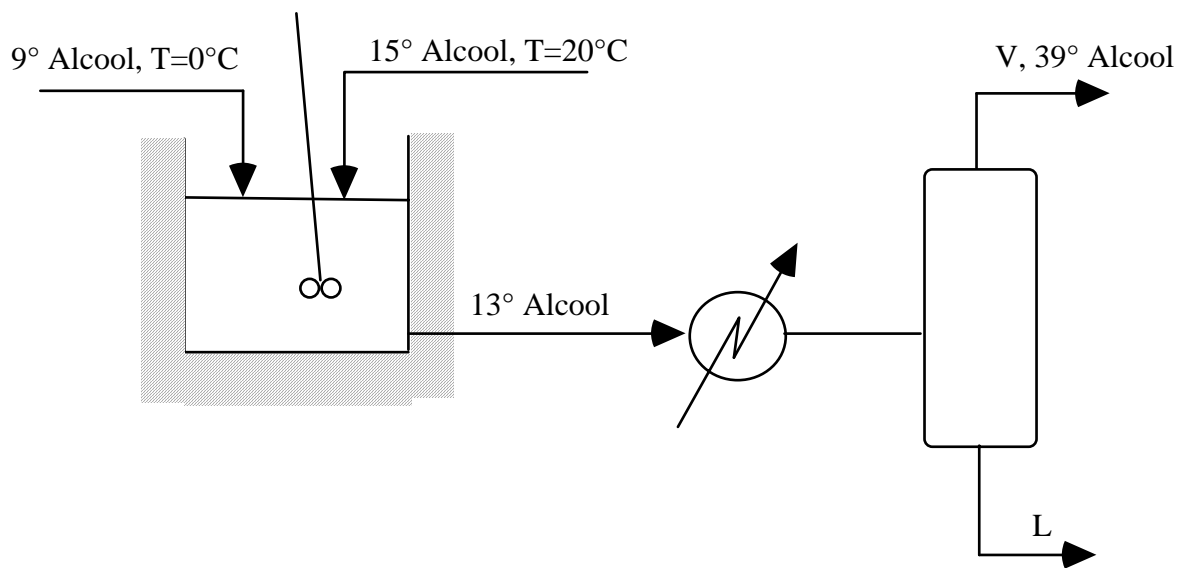


Figura 1

5. Dai seguenti dati di temperatura di ebollizione in funzione della frazione molare di acetone in fase liquida alla pressione di 1 atm, calcolare la temperatura di inizio condensazione di un vapore costituito da acetone ed etanolo al 30% in peso di acetone.

x	T	x	T
0,00	78,3	0,40	63,6
0,05	75,4	0,50	61,8
0,10	73,0	0,60	60,4
0,15	71,0	0,70	59,1
0,20	69,0	0,80	58,0
0,25	67,3	0,90	57,0
0,30	65,9	1,00	56,1
0,35	64,7		

6. Calcolare la pressione alla quale occorre comprimere una miscela gassosa di n-propanolo ed acqua al 70% in volume della fase organica ed alla temperatura di 105°C, per osservare l'inizio della condensazione. Determinare inoltre la composizione della prima fase liquida formata e la pressione di fine condensazione.
7. Miller e Bliss hanno trovato i seguenti dati di temperatura di ebollizione per la miscela diisopropil etero-alcool isopropilico alla pressione di 1 atm:

T (°C)	% molare di etere
77,8	5,0
75,4	10,0
73,5	15,0
71,8	20,0
66,6	60,0
66,3	85,0
66,6	90,0
67,0	95,0
68,5	100,0

- i. ricavare l'andamento della pressione di saturazione del liquido e del vapore alla temperatura di 70°C;
 - ii. determinare le nuove condizioni azeotropiche della miscela alla temperatura di 80°C;
 - iii. valutare quanto calore è necessario sottrarre per portare una miscela al 40% molare in isopropanolo da 150°C a 80°C, alla pressione costante di 850 mmHg.
8. Metanolo e tricloroetilene formano miscele liquide per le quali:

$$\log \gamma_1 = (A/T) (1 - x_1)^2$$

$$\log \gamma_2 = (A/T) x_1^2$$

con $A = 261 \text{ K}$.

Calcolare:

- i. La pressione di saturazione del liquido e la composizione del vapore per una miscela al 20% molare di metanolo a 50°C.
 - ii. La pressione di saturazione del vapore per una miscela al 20% molare di metanolo ed a 50°C.
 - iii. Stabilire se c'è l'azeotropo a 50°C.
9. Una miscela di acqua ed n-butanolo al 10% molare in n-butanolo viene riscaldata alla pressione di 1 atm da 180°F fino a 220°F. Alle condizioni iniziali la miscela è formata da due fasi liquide, mentre in quelle finali è un vapore.

Costruire il diagramma dell'entalpia per mole di miscela in funzione della temperatura durante tutte le fasi del processo di riscaldamento e vaporizzazione. Si assuma come zero dell'entalpia quella del sistema nelle condizioni iniziali, ed inoltre che:

- la miscela può essere considerata atermica (possono cioè essere trascurate le entalpie di miscelazione);

- il calore specifico dei due componenti è indipendente dalla temperatura sia nelle fasi liquide che in quella vapore;
- i calori latenti di vaporizzazione dei componenti siano anch'essi costanti con la temperatura.

Per i calori specifici ed i calori latenti di vaporizzazione si possono usare i seguenti valori:

Liquido:	$c_{p_{H_2O}} = 1,00 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$	$c_{p_b} = 0,690 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
Vapore:	$c_{p_{H_2O}} = 8,10 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$	$c_{p_b} = 25,6 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$
	$\lambda_{H_2O} = 540 \text{ cal/g}$	$\lambda_b = 141 \text{ cal/g}$

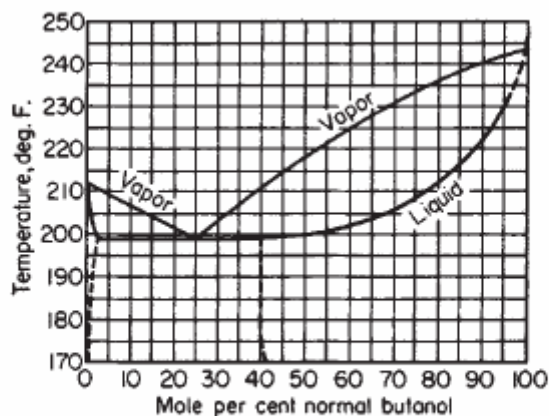


FIG. 13-13 Vapor-liquid equilibrium data for an *n*-butanol–water system at 101.3 kPa (1 atm); phase splitting and heterogeneous-azeotrope formation.

10. Una miscela di acqua e fenolo contiene il 46% in peso di fenolo. Utilizzando la figura 31, calcolare le frazioni in peso dello strato superiore e dello strato inferiore che si formano alla temperatura di 45°C. Calcolare, inoltre, quanto fenolo occorre aggiungere per ogni chilogrammo di miscela per ottenere una sola fase liquida.

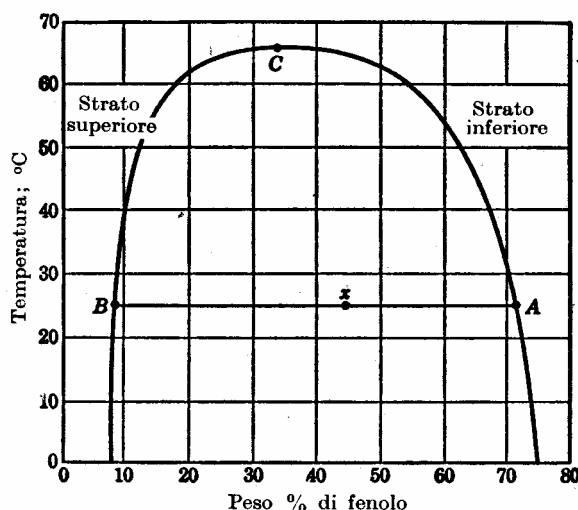


Fig. 31. – Solubilità del fenolo nell'acqua.

11. Dalla Figura 48, calcolare la frazione ponderale e la composizione dei due strati di una miscela costituita dal 30% di acqua, il 20% di alcool isopropilico e il 50% di tetracloroetilene, alla temperatura di 25°C.

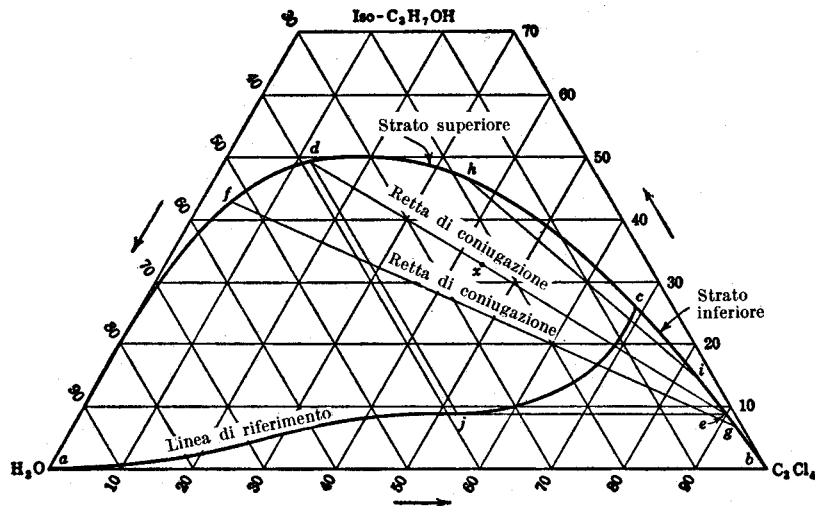


Fig. 48. - Curva di solubilità e linea di riferimento per il sistema tetracloroetilene - iso-propil alcool - acqua, a 25 °C, in unità ponderali. [(Da Bergelin, Lockhart e Brown, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **39**, 173 (1943)].

12. 100 kg di miscela contenente il 35% di cloroformio e il 65% di acido acetico in peso, vengono estratti con 50 kg di acqua per asportare l'acido. A 18°C le fasi coniugate del sistema hanno le seguenti composizioni:

Fase raffinato			Fase estratto		
Cloroformio	Acqua	Acido acetico	Cloroformio	Acqua	Acido acetico
99,01	0,99	0,00	0,84	99,16	0,00
91,85	1,38	6,77	1,21	73,69	25,10
80,00	2,28	17,72	7,30	48,58	44,12
70,13	4,12	25,75	15,11	34,71	50,18
67,15	5,20	27,65	18,33	31,11	50,56
59,99	7,93	32,08	25,20	25,39	49,41
55,81	9,58	34,61	28,85	23,28	47,87

- i. Determinare la composizione e il peso delle fasi estratto e raffinato;
- ii. Il raffinato precedente viene trattato con metà del suo peso di acqua; calcolare la composizione e il peso delle nuove fasi.
- iii. Se dal raffinato precedente venisse allontanata tutta l'acqua, quale sarebbe la sua composizione?