



Dipartimento di Energia  
 Politecnico di Milano  
 Via La Masa 34 - 20156 MILANO

Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Luca Lietti

## ESERCITAZIONE 8

Calcolo della temperatura di bolla e di rugiada di una miscela n-butano/n-esano

Si consideri una miscela composta al 50% v/v da n-butano e al 50% v/v da n-esano mantenuta a 4.85 bar.  
 Si calcoli la temperatura di bolla nei seguenti casi:

- gas ideale e miscela ideale
- gas reale e miscela ideale
- gas reale e miscela reale

Si consideri l'equazione di stato RKS.

**DATI:**

	A <sub>ANTOINE</sub>	B <sub>ANTOINE</sub>	C <sub>ANTOINE</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	ω
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13.6608	2154.700	238.789	425.10	37.96	0.200
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	13.8193	2696.040	224.317	507.60	30.25	0.301

Legge di Antoine: P in kPa, T in °C

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

Correlazione P<sup>sat</sup><sub>i</sub> da J.M. Smith, H.C. Van Ness, M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th edition, McGraw Hill (2005).

**Parametri RKS**

$$a = \frac{0.42748 \cdot \alpha \cdot (R_{gas} \cdot T_c)^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.08664 \cdot R_{gas} \cdot T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + S \cdot (1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$

$$S = 0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$$

$$A = \frac{a \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

**Coefficiente di fugacità (Z radice dell'equazione cubica associata)**

$$\ln \phi(T, P) = Z - 1 - \frac{A}{B} \cdot \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) - \ln(Z-B)$$

**Parametri RKS per miscele e regole di miscelazione**

$$A_i = \frac{a_i \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B_i = \frac{b_i \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

$$a_{mix} = \left(\sum_i^{NC} x_i \cdot \sqrt{a_i}\right)^2$$

$$b_{mix} = \sum_i^{NC} x_i \cdot b_i$$

$$A_{mix} = \frac{a_{mix} \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B_{mix} = \frac{b_{mix} \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

**Coefficiente di fugacità per la specie i-esima contenuta nella fase α di composizione  $\vec{x}$**

$$\ln \hat{\phi}_i^\alpha(T, P, \vec{x}^\alpha) = \frac{B_i}{B_{mix}} \cdot (Z-1) + \frac{A_{mix}}{B_{mix}} \cdot \left(\frac{B_i}{B_{mix}} - 2 \cdot \sqrt{\frac{A_i}{A_{mix}}}\right) \cdot \ln\left(\frac{Z+B_{mix}}{Z}\right) - \ln(Z-B_{mix})$$

### Risoluzione dell'equazione cubica associata all'equazione di stato

$$Z^3 + \alpha \cdot Z^2 + \beta \cdot Z + \gamma = 0$$

$$\alpha = -1$$

$$\beta = A - B - B^2$$

$$\gamma = -A \cdot B$$

$$p = \beta - \frac{\alpha^2}{3}$$

$$q = \frac{2\alpha^3}{27} - \frac{\alpha \cdot \beta}{3} + \gamma$$

$$D = \frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}$$

Se  $D > 0$ , esiste 1 soluzione reale.

$$Z = \left( -\frac{q}{2} + \sqrt{D} \right)^{1/3} + \left( -\frac{q}{2} - \sqrt{D} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

Se  $D = 0$ , si hanno 3 soluzioni reali di cui 2 coincidenti.

$$Z_1 = -2 \cdot \left( -\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_2 = Z_3 = \left( -\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

Se  $D < 0$ , esistono 3 soluzioni reali distinte.

$$Z_1 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_2 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{2\pi + \theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_3 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{4\pi + \theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$r = \sqrt[3]{-\frac{p}{27}}$$

$$\cos(\theta) = -\frac{q}{2r}$$

### Risoluzione

La condizione di equilibrio al trasferimento di materia fra fase liquida e fase vapore è espressa dalla relazione di uguaglianza delle fugacità di ciascuna specie nelle due fasi considerate:

$$\hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) = \hat{f}_i^L(T, P, \bar{x})$$

Questa relazione può essere scritta sfruttando la capacità di alcune equazioni di stato di rappresentare sia il comportamento della fase vapore che il comportamento della fase liquida (approccio  $\phi/\phi$  o metodo diretto):

$$P \cdot y_i \cdot \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) = P \cdot x_i \cdot \hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})$$

Semplificando il valore della pressione, si ottiene:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) = x_i \cdot \hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})$$

Questa relazione può essere scritta in termini di costante di equilibrio  $K$ :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})}{\hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y})}$$

I coefficienti di fugacità delle specie sia in fase liquida che in fase vapore vengono calcolati attraverso un'equazione di stato, in questo caso la RKS. La soluzione del sistema associato può essere ottenuta con diversi metodi numerici, applicando un metodo iterativo. Come valori di primo tentativo, è conveniente utilizzare le soluzioni ottenute a partire da casi più semplici, per esempio utilizzando i valori ottenuti sotto l'ipotesi di miscela ideale e gas ideale.

### Gas ideale e miscela ideale

Si applica la legge di Raoult. La fase vapore si comporta come un gas ideale:

$$\hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) = P_i = P \cdot y_i$$

La fase liquida si comporta come una miscela ideale:

$$\hat{f}_i^L(T, P, \bar{x}) = P_i^{SAT}(T) \cdot x_i$$

Per il calcolo della tensione di vapore delle specie si utilizza la correlazione semiempirica di Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

#### Temperatura di saturazione delle specie pure

L'equazione di Antoine può essere innanzitutto utilizzata per ricavare la temperatura di saturazione delle specie pure, nota la pressione del sistema. Le soluzioni cercate per i problemi della determinazione del punto di bolla e del punto di rugiada sono comprese fra le temperature di saturazione dei due componenti puri. Dall'equazione di Antoine si ottiene:

$$T = -C_i + \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}}$$

A 4.85 bar, si ricavano i seguenti valori della temperatura di saturazione:

$$T_{n-esano}^{SAT} = 128.79^\circ C$$

$$T_{n-butano}^{SAT} = 49.40^\circ C$$

#### Temperatura di bolla

Il calcolo della temperatura di bolla richiede la risoluzione della seguente equazione:

$$\sum_i^{NC} y_i = 1$$

$$\sum_i^{NC} \frac{P_i^{SAT}(T_{BOLLA})}{P} \cdot x_i = 1$$

da cui risulta:

$$T_{BOLLA} = 73.007^\circ C$$

La composizione della fase gas corrispondente è:

$$y_{n-esano} = 0.119$$

$$y_{n-butano} = 0.881$$

#### Temperatura di rugiada

Il calcolo della temperatura di rugiada richiede la risoluzione della seguente equazione:

$$\sum_i^{NC} x_i = 1$$

$$\sum_i^{NC} \frac{P}{P_i^{SAT}(T_{RUGIADA})} \cdot y_i = 1$$

Da cui risulta:

$$T_{RUGIADA} = 105.722^\circ C$$

La composizione della fase liquida corrispondente è:

$$x_{n-esano} = 0.853$$

$$x_{n-butano} = 0.147$$

#### Gas reale e miscela ideale

La fase vapore si comporta come un gas reale:

$$\hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) = P \cdot \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) \cdot y_i$$

Sotto l'ipotesi di miscela ideale, per ciascuna specie i coefficienti di fugacità in miscela sono uguali a quelli della specie pura, da cui deriva:

$$\hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) = \phi_i^V(T, P) \rightarrow \hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) = P \cdot \hat{\phi}_i^V(T, P) \cdot y_i$$

Allo stesso modo, per la fase liquida si ottiene:

$$\hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x}) = \phi_i^L(T, P) \rightarrow \hat{f}_i^L(T, P, \bar{x}) = P \cdot \hat{\phi}_i^L(T, P) \cdot x_i$$

*Temperatura di saturazione delle specie pure*

L'equazione di stato può essere utilizzata per ricavare la temperatura di saturazione delle specie pure, nota la pressione del sistema. A partire dalla relazione di uguaglianza della fugacità delle specie in fase liquida e in fase vapore, si può scrivere considerando ciascun componente puro ( $x_i = y_i = 1$ ):

$$\phi_i^V(T_{SAT}, P) = \phi_i^L(T_{SAT}, P)$$

Per ciascuna specie, l'equazione contiene la sola incognita della temperatura. Risolvendo, si ottiene:

$$T_{n-esano}^{SAT} = 128.28^\circ C$$

$$T_{n-esano}^{SAT} = 48.82^\circ C$$

*Temperatura di bolla*

Il calcolo della temperatura di bolla richiede la soluzione della seguente equazione nell'incognita  $T_{BOLLA}$ :

$$\phi_i^V(T, P) \cdot y_i = \phi_i^L(T, P) \cdot x_i$$

$$\sum_i^{NC} K_i \cdot x_i = 1 \rightarrow \sum_i^{NC} \frac{\phi_i^L(T, P)}{\phi_i^V(T, P)} \cdot x_i = 1$$

Nota la pressione, l'equazione del punto di bolla è implicita nella temperatura ed è perciò necessario utilizzare un metodo numerico (per esempio, il metodo del dimezzamento). Come stima di primo tentativo è conveniente scegliere la temperatura di bolla calcolata nel caso ideale ( $T_{BOLLA} = 73.007^\circ C$ ). Assunto il valore di primo tentativo, per ciascuna specie si calcolano i parametri della RKS:

$$a = \frac{0.42748 \cdot \alpha \cdot (R_{gas} \cdot T_C)^2}{P_C}$$

$$b = \frac{0.08664 \cdot R_{gas} \cdot T_C}{P_C}$$

$$\alpha = (1 + S \cdot (1 - \sqrt{T_R}))^2$$

$$S = 0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$$

$$A = \frac{a \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

Da cui risulta:

$$A_{n-esano} = 0.1995 \quad B_{n-esano} = 0.0204$$

$$A_{n-butano} = 0.0955 \quad B_{n-butano} = 0.0136$$

Con i parametri A e B si calcolano i coefficienti dell'equazione cubica associata:

$$Z^3 + \alpha \cdot Z^2 + \beta \cdot Z + \gamma = 0$$

$$\alpha = -1$$

$$\beta = A - B - B^2$$

$$\gamma = -A \cdot B$$

Specie	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-1	0.1787	-4.06E-03
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-1	0.0817	-1.30E-03

L'equazione cubica è risolta in modo rigoroso attraverso il calcolo dei seguenti parametri:

$$p = \beta - \frac{\alpha^2}{3}$$

$$q = \frac{2\alpha^3}{27} - \frac{\alpha \cdot \beta}{3} + \gamma$$

$$D = \frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}$$

Il parametro D è il discriminante delle soluzioni: se  $D > 0$  esiste una sola soluzione reale.

$$Z = \left( -\frac{q}{2} + \sqrt{D} \right)^{1/3} + \left( -\frac{q}{2} - \sqrt{D} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

Se  $D = 0$ , si hanno 3 soluzioni reali di cui 2 coincidenti.

$$Z_1 = -2 \cdot \left( -\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_2 = Z_3 = \left( -\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{\alpha}{3}$$

Se  $D < 0$ , esistono 3 soluzioni reali distinte.

$$Z_1 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_2 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{2\pi + \theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$Z_3 = 2 \cdot r^{1/3} \cos\left(\frac{4\pi + \theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}$$

$$r = \sqrt{-\frac{p^3}{27}}$$

$$\cos(\theta) = -\frac{q}{2r}$$

Nel caso considerato, si ottiene:

Specie	p	q	D	r	cos θ	θ	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-0.1547	-0.0186	-5.07E-05	0.0117	0.7936	0.6541	0.7767	0.0266	0.1967
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.2516	-0.0481	-1.08E-05	0.0243	0.9908	0.1358	0.9119	0.0213	0.0667

Poiché  $D < 0$ , la radice minore ( $Z_2$ ) corrisponde al fattore di compressibilità del liquido, la radice maggiore ( $Z_1$ ) al fattore di compressibilità del vapore, mentre alla radice di valore intermedio non è associato alcun senso fisico. Noti i valori delle radici, nel caso della RKS il coefficiente di fugacità corrispondente è calcolato attraverso la relazione:

$$\ln \phi(T, P) = Z - 1 - \frac{A}{B} \cdot \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) - \ln(Z-B)$$

Specie	ln Φ <sup>v</sup> <sub>SAT</sub>	ln Φ <sup>l</sup> <sub>SAT</sub>	Φ <sup>v</sup> <sub>SAT</sub>	Φ <sup>l</sup> <sub>SAT</sub>
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-0.1975	-1.4628	0.8208	0.2316
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.0848	0.4185	0.9187	1.5197

Sostituiti nell'equazione del punto di bolla, questi valori non consentono di ottenere la soluzione corretta (sono infatti il risultato di un valore di primo tentativo della temperatura): è quindi necessario ipotizzare un nuovo valore della temperatura di bolla e ripetere il procedimento fino a convergenza. La temperatura di bolla e la composizione della fase vapore finali sono:

$$T_{BOLLA} = 74.633^\circ\text{C}$$

$$y_{n\text{-esano}} = 0.1475$$

$$y_{n\text{-butano}} = 0.8525$$

#### Temperatura di rugiada

Il calcolo della temperatura di rugiada richiede la soluzione della seguente equazione nell'incognita  $T_{BOLLA}$ :

$$\phi_i^V(T, P) \cdot y_i = \phi_i^L(T, P) \cdot x_i$$

$$\sum_i^{NC} \frac{y_i}{K_i} = 1 \rightarrow \sum_i^{NC} \frac{\phi_i^V(T, P)}{\phi_i^L(T, P)} \cdot y_i = 1$$

Nota la pressione, l'equazione del punto di rugiada è implicita nella temperatura ed è quindi necessario utilizzare un metodo numerico. Come stima di primo tentativo è conveniente scegliere la temperatura di rugiada calcolata nel caso ideale ( $T_{RUGIADA} = 105.27^\circ\text{C}$ ). Assunto il valore di primo tentativo, per ciascuna specie si calcolano i parametri della RKS:

$$A_{n\text{-esano}} = 0.1564 \quad B_{n\text{-esano}} = 0.0186$$

$$A_{n\text{-butano}} = 0.0750 \quad B_{n\text{-butano}} = 0.0124$$

Per la cubica associata:

Specie	α	B	γ
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-1	0.1375	-2.91E-03
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-1	0.0624	-9.31E-04

Si calcolano i parametri per la risoluzione:

Specie	p	q	D	r	cos θ	θ	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-0.1959	-0.0312	-3.55E-05	0.0167	0.9340	0.3653	0.8406	0.0259	0.1335
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.2710	-0.0542	-2.02E-06	0.0271	0.9986	0.0524	0.9343	0.0238	0.0419

Analogamente al caso precedente, il valore del determinante D è negativo e perciò esistono tre radici reali distinte. Presi i valori delle radici corrispondenti alla fase liquida e a quella vapore, si ottengono i seguenti valori di primo tentativo dei coefficienti di fugacità:

Specie	$\ln \Phi_{SAT}^V$	$\ln \Phi_{SAT}^L$	$\Phi_{SAT}^V$	$\Phi_{SAT}^L$
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-0.1474	-0.6039	0.8629	0.5467
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.0641	0.9656	0.9380	2.6263

Sostituiti nell'equazione del punto di rugiada, questi valori non consentono di ottenere la soluzione corretta: è quindi necessario ipotizzare un nuovo valore della temperatura di bolla e ripetere il procedimento fino a convergenza. A convergenza, la temperatura di bolla e la composizione della fase liquida sono:

$$T_{RUGLIADA} = 104.13^\circ C$$

$$x_{n-esano} = 0.8175$$

$$x_{n-butano} = 0.1825$$

### Gas reali e miscela reale

È il caso più complesso. I coefficienti di fugacità dipendono dalla composizione della fase a cui sono riferiti.

$$\hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) = P \cdot \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) \cdot y_i$$

$$\hat{f}_i^L(T, P, \bar{x}) = P \cdot \hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x}) \cdot x_i$$

Da cui:

$$\hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x}) \cdot x_i = \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y}) \cdot y_i$$

### Temperatura di bolla

Il problema richiede la soluzione di tre incognite, la temperatura di bolla e la composizione della fase vapore per la miscela bicomponente. Sfruttando il vincolo:

$$\sum_i^{NC} y_i = 1$$

Il problema viene ricondotto alla determinazione di due incognite. Sono quindi necessarie due equazioni. La soluzione del sistema è ottenuta attraverso un metodo iterativo, che considera l'equazione dell'equilibrio di una delle due specie (n-esano) e l'equazione del punto di bolla:

$$y_{n-esano} \cdot \hat{\phi}_{n-esano}^V(T, P, \bar{y}) = x_{n-esano} \cdot \hat{\phi}_{n-esano}^L(T, P, \bar{x})$$

$$\sum_i^{NC} K_i \cdot x_i = 1 \rightarrow \sum_i^{NC} \frac{\hat{\phi}_{n-esano}^L(T, P, \bar{x})}{\hat{\phi}_{n-esano}^V(T, P, \bar{y})} \cdot y_i = 1$$

La sequenza risolutiva del sistema è la seguente:

- Sono dati i valori di P e x.
- Si assume un valore di primo tentativo per T<sub>BOLLA</sub> e per y. In particolare, conviene utilizzare le soluzioni del caso precedente (gas reali e miscele ideali).
- Si calcola il coefficiente di fugacità della fase liquida, risolvendo la cubica per la miscela con i valori di T, P e x. Se esistono tre soluzioni reali, distinte e positive, si sceglie la radice Z minore. Con questo valore si calcola  $\hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})$ .
- Si calcola il coefficiente di fugacità della fase vapore, risolvendo la cubica per la miscela con i valori di T, P e y. Se esistono tre soluzioni reali, distinte e positive, si sceglie la radice Z maggiore. Con questo valore si calcola  $\hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y})$ .
- Si risolve l'equazione di equilibrio della singola specie nell'incognita di composizione.
- Si risolve l'equazione del punto di bolla nell'incognita T<sub>BOLLA</sub>.
- Si ripete il procedimento fino a convergenza.

Per la soluzione delle equazioni cubiche associate a ciascuna fase, è necessario introdurre le regole di miscelazione con cui effettuare il calcolo dei parametri A<sub>mix</sub> e B<sub>mix</sub> della miscela, a partire dai parametri A e B calcolati dei composti puri e dalla composizione x della fase considerata:

$$A_i = \frac{a_i \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B_i = \frac{b_i \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

$$a_{mix} = \left( \sum_i^{NC} x_i \cdot \sqrt{a_i} \right)^2$$

$$b_{mix} = \sum_i^{NC} x_i \cdot b_i$$

$$A_{mix} = \frac{a_{mix} \cdot P}{(R_{gas} \cdot T)^2}$$

$$B_{mix} = \frac{b_{mix} \cdot P}{R_{gas} \cdot T}$$

Noti  $A_{mix}$  e  $B_{mix}$  si calcolano i coefficienti dell'equazione cubica associata:

$$Z^3 + \alpha \cdot Z^2 + \beta \cdot Z + \gamma = 0$$

$$\alpha = -1$$

$$\beta = A_{mix} - B_{mix} - B_{mix}^2$$

$$\gamma = -A_{mix} \cdot B_{mix}$$

L'equazione si risolve in modo analogo a quanto visto nel punto precedente. Scelta la radice opportuna, il coefficiente di fugacità per ciascun componente nella fase considerata si calcola attraverso la relazione (detta  $\alpha$  la generica fase e  $x$  la sua composizione):

$$\ln \hat{\phi}_i^\alpha(T, P, \bar{x}^\alpha) = \frac{B_i}{B_{mix}} \cdot (Z - 1) + \frac{A_{mix}}{B_{mix}} \cdot \left( \frac{B_i}{B_{mix}} - 2 \cdot \sqrt{\frac{A_i}{A_{mix}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{Z + B_{mix}}{Z} \right) - \ln(Z - B_{mix})$$

A convergenza, i valori che risolvono il problema della determinazione del punto di bolla sono:

$$T_{BOLLA} = 74.382^\circ C$$

$$y_{n-esano} = 0.1446$$

$$y_{n-butano} = 0.8554$$

#### Temperatura di rugiada

Il problema richiede la soluzione di tre incognite, la temperatura di rugiada e la composizione della fase vapore per la miscela bicomponente. Sfruttando il vincolo:

$$\sum_i^{NC} x_i = 1$$

Il problema è ricondotto alla determinazione di due incognite. Sono quindi necessarie due equazioni. La soluzione del sistema è ottenuta attraverso un metodo iterativo che considera l'equazione dell'equilibrio di una delle due specie (n-esano) e l'equazione del punto di rugiada:

$$y_{n-esano} \cdot \hat{\phi}_{n-esano}^V(T, P, \bar{y}) = x_{n-esano} \cdot \hat{\phi}_{n-esano}^L(T, P, \bar{x})$$

$$\sum_i^{NC} \frac{y_i}{K_i} = 1 \rightarrow \sum_i^{NC} \frac{\hat{\phi}_{n-esano}^V(T, P, \bar{y})}{\hat{\phi}_{n-esano}^L(T, P, \bar{x})} \cdot y_i = 1$$

La sequenza risolutiva del sistema è la seguente:

- Sono dati i valori di  $P$  e  $y$ .
- Si assume un valore di primo tentativo per  $T_{RUGIADA}$  e per  $x$ . In particolare, conviene utilizzare le soluzioni del caso precedente (gas reali e miscele ideali).
- Si calcola il coefficiente di fugacità della fase liquida, risolvendo la cubica per la miscela con i valori di  $T$ ,  $P$  e  $x$ . Se esistono tre soluzioni reali, distinte e positive, si sceglie la radice  $Z$  minore. Con questo valore si calcola  $\hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})$ .
- Si calcola il coefficiente di fugacità della fase vapore, risolvendo la cubica per la miscela con i valori di  $T$ ,  $P$  e  $y$ . Se esistono tre soluzioni reali, distinte e positive, si sceglie la radice  $Z$  maggiore. Con questo valore si calcola  $\hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y})$ .
- Si risolve l'equazione di equilibrio della singola specie nell'incognita di composizione.
- Si risolve l'equazione del punto di rugiada nell'incognita  $T_{RUGIADA}$ .
- Si ripete il procedimento fino a convergenza.

A convergenza, i valori che risolvono il problema della determinazione del punto di rugiada sono:

$$T_{RUGIADA} = 104.084^\circ C$$

$$x_{n-esano} = 0.8222$$

$$x_{n-butano} = 0.1778$$

*Riepilogo soluzioni*

I valori determinati nei tre casi considerati sono:

*Gasi ideali e miscele ideali*

Specie	T <sub>SAT</sub> [°C]	y <sub>BOLLA</sub>	x <sub>RUGIADA</sub>
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	128.79	0.119	0.853
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	49.40	0.881	0.147

$$T_{BOLLA} = 73.57^{\circ}\text{C}$$

$$T_{RUGIADA} = 106.27^{\circ}\text{C}$$

*Gasi reali e miscele ideali*

Specie	T <sub>SAT</sub> [°C]	Punto di Bolla			Punto di Rugiada		
		Φ <sup>V</sup>	Φ <sup>L</sup>	y	Φ <sup>V</sup>	Φ <sup>L</sup>	X
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	128.28	0.8232	0.2429	0.1475	0.8612	0.5267	0.8175
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	48.82	0.9198	1.5681	0.8525	0.9372	2.5676	0.1825

$$T_{BOLLA} = 74.633^{\circ}\text{C}$$

$$T_{RUGIADA} = 104.129^{\circ}\text{C}$$

*Gasi reali e miscele reali*

Specie	Punto di Bolla			Punto di Rugiada		
	Φ <sup>V</sup>	Φ <sup>L</sup>	y	Φ <sup>V</sup>	Φ <sup>L</sup>	x
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.8403	0.2423	0.1446	0.8659	0.5266	0.8222
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.9201	1.5741	0.8554	0.9417	2.6487	0.1778

$$T_{BOLLA} = 74.328^{\circ}\text{C}$$

$$T_{RUGIADA} = 104.084^{\circ}\text{C}$$