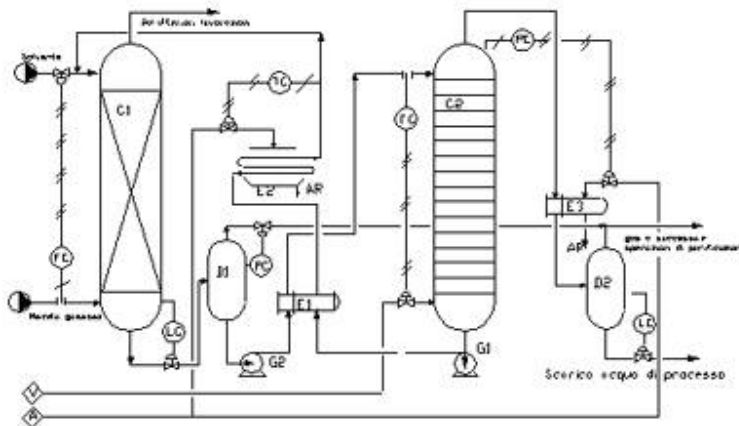


ITI "G.C.FACCIO" VERCELLI

Dipartimento di Chimica



TECNOLOGIE CHIMICHE E BIOTECNOLOGIE

Appunti per la classe 5

EQUILIBRI LIQUIDO-VAPORE

1 Sistemi a un componente

Gli **equilibri di fase** sono processi fisici legati ai passaggi di stato in cui sono presenti diverse fasi a contatto, come riassunto nella figura (1):



Figura 1: Passaggi di stato

Numerose operazioni unitarie sono basate su equilibri di fase (concentrazione, distillazione, stripping, ecc.) in particolare tra una fase liquida e una gassosa. Per i **sistemi a 1 componente** le uniche variabili di stato sono la pressione P e la temperatura T , che sono presenti nell'equazione di Clapeyron che descrive qualsiasi passaggio di stato:

Equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (1)$$

nella sua forma differenziale, dove ΔH è la variazione di entalpia (il calore liberato o assorbito) e ΔV la variazione di volume relativa al passaggio di stato. L'uso di questa equazione differenziale e la sua integrazione non sono agevoli per cui si preferisce descrivere i passaggi di stato mediante i **diagrammi di stato** o diagrammi di fase, ottenuti sperimentalmente per numerosi sistemi di interesse pratico.

Diagrammi di fase

Il diagramma a 1 componente più semplice è il **diagramma dell'acqua** rappresentato nella figura (1).

Ricordando che nei sistemi a un componente la **varianza** (numero di variabili di stato che si possono variare a piacere entro certi limiti senza provocare un passaggio di stato) è pari a: $v = C - f + 2$ dove f è il numero di fasi e C è il numero di componenti, si notano nel diagramma di fase le aree (campi di esistenza) bivarianti, le linee di equilibrio tra due fasi monovarianti e il punto triplo invariante, nel quale coesistono tutte e tre le fasi dell'acqua. Il diagramma descrive completamente la situazione del sistema in ogni punto e per variazioni di temperatura e di pressione. In pratica i diagrammi di stato sono le soluzioni grafiche dell'equazione di Clapeyron.

Equazione di Clausius-Clapeyron

L'equazione di Clapeyron (1) descrive analiticamente qualsiasi passaggio di stato; in pratica gli equilibri più interessanti nell'impiantistica chimica sono gli **equilibri liquido-vapore**; tenendo conto che in questo caso il volume della fase liquida è trascurabile rispetto al volume del vapore l'equazione precedente si modifica in una forma detta equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_{eb}}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

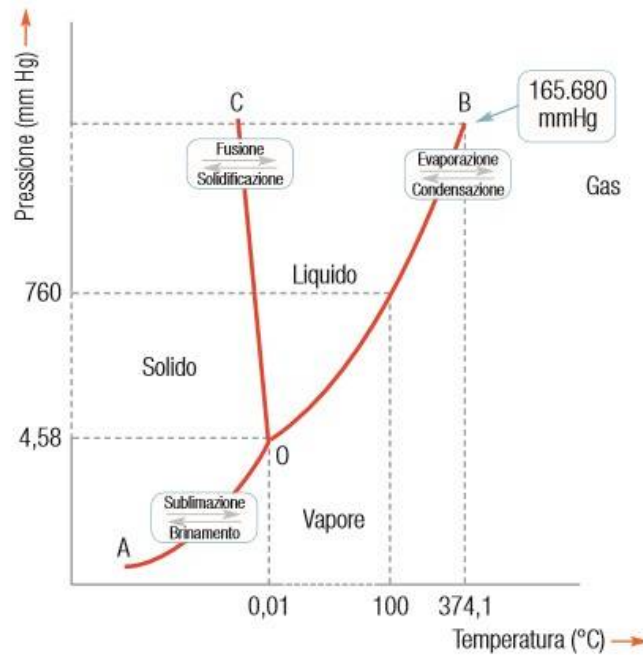


Figura 2: Diagramma di stato dell'acqua

Dato che si tratta di un equilibrio L-V il termine P è detto pressione di vapore (pressione del vapore in equilibrio col liquido da cui deriva) o tensione di vapore (tendenza di un liquido ad evaporare, misurata attraverso la pressione di vapore). Integrando l'equazione differenziale (2) si ottiene:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{eb}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

dove ΔH_{eb} è il calore latente di evaporazione e P_1 e P_2 sono rispettivamente le tensioni di vapore di un liquido puro alle temperature T_1 e T_2 . Con tale equazione integrata è possibile costruire un diagramma in cui si vede la variazione esponenziale della tensione di vapore al variare della temperatura.

In alternativa all'equazione di Clausius-Clapeyron, che presuppone una certa costanza del calore latente al variare della temperatura, si possono utilizzare equazioni empiriche come l'**equazione di Antoine**:

Equazione di Antoine

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

dove P è la tensione di vapore A , B e C sono le costanti di Antoine e sono tabellate per numerosi liquidi di interesse industriale. L'equazione (3) fornisce risultati accettabili in un ampio intervallo intorno alla temperatura normale di ebollizione (a 1 atm).

2 Sistemi a più componenti

I sistemi a più componenti, detti anche **miscele**, sono diffusi nella pratica impiantistica: ad esempio nella distillazione si parte da una miscela di 2 liquidi completamente miscibili, allo scopo di separarli. In questi sistemi il valore totale di una variabile di stato o di una funzione di stato non sempre è la somma dei contributi dei singoli componenti; una miscela può quindi comportarsi in **modo ideale o non ideale**. Un esempio è il volume: nelle miscele ideali i volumi di 2 liquidi sono additivi, nelle miscele non ideali i volumi non sono additivi. Per descrivere il sistema in ogni caso (ideale o non ideale) si usano le **grandezze molari parziali**.

Grandezze molari

Le **grandezze molari** sono riferiti ad 1 mole di componente puro: esistono così il volume molare, le funzioni di stato molari, ecc. Ad esempio si può scrivere:

$$G = H - T \cdot S$$

$$\hat{G} = \hat{H} - T \cdot \hat{S}$$

la prima espressione è generica, la seconda è riferita ad 1 mole di sostanza pura.

Potenziale chimico

Per le reazioni chimiche e le transizioni di fase è stato introdotto il **potenziale chimico**, che per un componente puro coincide con la sua energia libera molare:

$$\mu = \hat{G}$$

Il potenziale chimico è la forza spingente di una trasformazione in un sistema chimico dallo stato iniziale A allo stato finale B (reazione chimica, transizione di fase, diffusione di un soluto, passaggio attraverso una membrana semipermeabile, ecc.) e quindi fornisce informazioni sulla spontaneità della trasformazione. Infatti il sistema evolve sempre spontaneamente dallo stato a maggiore potenziale a quello a minore potenziale: in questo modo si ha una diminuzione di potenziale chimico e quindi un $\Delta G < 0$. Indicando con μ_A e μ_B i potenziali chimici di un componente puro negli stati A (stato iniziale) e B (stato finale) si ha:

- $\mu_A > \mu_B$ il sistema evolve spontaneamente da A a B (e quindi $\Delta G < 0$)
- $\mu_A < \mu_B$ il sistema evolve spontaneamente da B a A (e quindi $\Delta G > 0$)
- $\mu_A = \mu_B$ il sistema è in equilibrio (e quindi $\Delta G = 0$)

Grandezze molari parziali

Le grandezze molari parziali si utilizzano per descrivere il comportamento dei componenti di una miscela. Si consideri come esempio il **volume molare parziale**; il volume di una miscela liquida ottenuta mescolando k componenti liquidi completamente miscibili è funzione della pressione P, della temperatura T e della composizione, espressa con il numero di moli di ogni componente n_1, n_2, \dots, n_k :

$$V = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$\hat{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

dove il simbolo ∂ significa derivata parziale; il volume molare parziale dell'imo componente della miscela \hat{v}_i è la derivata parziale del volume V rispetto alla variazione di moli dello stesso componente n_i mantenendo costanti tutte le altre variabili (P, T e la composizione di tutti i componenti j diversi da i).

Si può anche dire che il volume totale V è la somma dei contributi dei singoli componenti al volume totale, non necessariamente la somma dei volumi mescolati poichè se la miscela non è ideale i volumi non sono additivi:

$$V = n_1 \cdot \hat{v}_1 + n_2 \cdot \hat{v}_2 + \dots n_k \cdot \hat{v}_k$$

$$V = \sum_1^k (n_i \cdot \hat{v}_i)$$

dove n_1, n_2 , ecc. sono le moli aggiunte dei vari componenti; utilizzando i volumi molari parziali si ottiene una relazione valida per qualsiasi miscela, ideale e non ideale.

Si definisce con \hat{V}_i il **volume molare** dei componenti puri separati, pertanto idealmente si avrebbe:

$$V_i = n_i \cdot \hat{V}_i$$

dove V_i è il volume teorico di ciascun componente aggiunto alla miscela e quindi se la miscela fosse ideale e quindi se i volumi fossero additivi, si potrebbe scrivere:

$$V = \sum_1^k (n_i \cdot \hat{V}_i)$$

Vi sono quindi due diverse equazioni per descrivere il volume di una miscela ottenuta mescolando vari componenti liquidi.

Discorso analogo vale per la funzione di stato entalpia di miscelazione: è il calore liberato o assorbito durante il mescolamento dei vari componenti per formare la miscela. Si può considerare una **entalpia molare** \hat{H}_i riferita a 1 mole di ogni componente non miscelato e una **entalpia molare parziale** \hat{h}_i riferita a 1 mole dello stesso componente nella miscela. Valgono le stesse equazioni viste per il volume:

$$H = \sum_1^k (n_i \cdot \hat{h}_i)$$

$$H = \sum_1^k (n_i \cdot \hat{H}_i)$$

ovviamente la prima equazione vale sempre la seconda solo per le miscele ideali.

Tutto ciò ci permette di definire un criterio per la definizione del **comportamento delle miscele**. Si consideri una semplice miscela binaria costituita da due componenti liquidi A e B: all'interno dei componenti puri si stabiliscono interazioni intermolecolari deboli A-A e B-B. La miscela si comporta in modo ideale se le interazioni A-B nella miscela sono molto simili a quelle presenti nei componenti puri; la miscela si comporta in modo non ideale quando le interazioni A-B sono sensibilmente diverse dai componenti puri. Il comportamento ideale si riscontra quando A e B sono molto simili tra loro: benzene e toluene, pentano

Miscele ideali e non ideali

ed esano, ecc. Il volume e l'entalpia permettono di distinguere il comportamento della miscela:

- **miscele ideali:** $\hat{v}_i = \hat{V}_i$ e $\hat{h}_i = \hat{H}_i$. Si può dimostrare confrontando le precedenti equazioni che:

$$\Delta V_{mix} = \sum_1^k n_i \cdot (\hat{V}_i - \hat{v}_i) = 0$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_1^k n_i \cdot (\hat{H}_i - \hat{h}_i) = 0$$

Pertanto nelle miscele ideali sono trascurabili gli effetti di volume ed entalpici.

- **miscele non ideali:** $\hat{v}_i \neq \hat{V}_i$ e $\hat{h}_i \neq \hat{H}_i$. Si può dimostrare confrontando le precedenti equazioni che:

$$\Delta V_{mix} = \sum_1^k n_i \cdot (\hat{V}_i - \hat{v}_i) \neq 0$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_1^k n_i \cdot (\hat{H}_i - \hat{h}_i) \neq 0$$

Pertanto nelle miscele non ideali non sono trascurabili gli effetti di volume ed entalpici.

Potenziali

parziali molari

Nelle miscele si definiscono i **potenziali parziali molari**, riferiti ad ogni componente della miscela ed espressi dalla seguente equazione:

$$\mu = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Il potenziale parziale molare dell'*i*-mo componente della miscela è la derivata parziale dell'energia libera rispetto alla variazione di composizione del medesimo componente, mantenendo costanti P, T e la composizione di tutti gli altri componenti. In altri termini è la variazione dG al variare della composizione dn_j .

Miscela

gassose

Le **miscele gassose** si possono considerare generalmente ideali, a condizione che si trovino in condizioni di bassa densità, ovvero a bassa pressione e ad alta temperatura, situazione nella quale sono trascurabili il covolume (volume proprio delle particelle gassose) e le interazioni intermolecolari. Per le miscele gassose ideali valgono l'equazione di stato dei gas perfetti (4) e l'equazione di Dalton (5) per le miscele gassose:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

$$P_i = y_i \cdot P \quad (5)$$

dove P_i e y_i sono rispettivamente la pressione parziale e la frazione molare di ogni componente della miscela gassosa e P è la pressione totale.

3 Equilibrio liquido-vapore per i sistemi binari

Un **liquido puro** ha una tendenza ad evaporare espressa ad una certa temperatura dalla sua **tensione di vapore**, a sua volta misurata tramite la **pressione di vapore** del vapore saturo in equilibrio col liquido che lo ha prodotto; le due grandezze coincidono numericamente. Il liquido evapora inizialmente in modo spontaneo e se si trova in un recipiente chiuso dopo un tempo opportuno si raggiunge un equilibrio dinamico: le moli di liquido che evaporano sono uguali alle moli di vapore che condensano. Il passaggio di fase inizialmente è spontaneo (irreversibile) raggiunge uno stato di equilibrio (reversibile) dove si ha che:

$$\mu^l = \mu^v$$

essendo μ il potenziale chimico del componente puro nella fase liquida (l) e nella fase vapore (v). La stessa situazione si verifica se si ha una **miscela binaria**, formata cioè da 2 componenti liquidi totalmente miscibili: ciascuno evapora per proprio conto in base alla propria volatilità. Il componente più volatile (maggiore tensione di vapore) è detto **bassobollente**, quello meno volatile (minore tensione di vapore alla stessa temperatura) è detto **altobollente**. In ogni caso ogni componente raggiungerà l'equilibrio dinamico di evaporazione-condensazione al quale si ha:

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

dove μ_i è il potenziale chimico di ogni componente della miscela. È importante considerare che il potenziale chimico è una funzione di stato, come l'energia libera di Gibbs dalla quale è definito.

Indicando con A (componente più volatile - bassobollente) e B (componente meno volatile - altobollente) i due liquidi puri miscelati, se si ha una **miscela ideale** vale la **legge di Raoult**: *Legge di Raoult*

$$P_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (6)$$

dove P_i è la tensione di vapore del componente nella miscela, x_i la sua frazione molare nella miscela liquida e P_i^0 la sua tensione di vapore come componente puro. Quindi per ogni componente della miscela binaria si avrà:

$$P_A = x_A \cdot P_A^0 \quad P_B = x_B \cdot P_B^0$$

Per il vapore saturo in equilibrio vale la legge di Dalton delle miscele gassose:

$$P_i = y_i \cdot P$$

dove y_i è la frazione molare nel vapore di ogni componente e P è la pressione totale del vapore. All'equilibrio la tensione di vapore e la pressione parziale coincidono e sono entrambe indicate con P_i per ogni componente e pertanto si ha:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0$$

$$y_i = \frac{x_i \cdot P_i^0}{P}$$

Inoltre si può scrivere:

$$P = P_A + P_B$$

$$P = x_A \cdot P_A^0 + x_B \cdot P_B^0$$

dove nella prima equazione compaiono le pressioni parziali dei componenti allo stato vapore che, visto che il sistema è in equilibrio, sono anche le tensioni di vapore dei liquidi nella miscela, per cui si giustifica la seconda equazione.

4 Diagrammi di equilibrio L-V

Nel dimensionamento di varie apparecchiature relative alle operazioni unitarie che coinvolgono equilibri L-V si utilizzano diversi **diagrammi di equilibrio** allo scopo di utilizzare procedure di calcolo grafiche e non analitiche più complesse. Ci sono tre diversi diagrammi di equilibrio importanti:

- diagramma di Raoult
- diagramma di fase (di stato)
- diagramma x/y

Diagramma di Raoult

Si ottiene riportando in grafico la legge di Raoult per una miscela liquida binaria A + B (A: bassobollente, B: altobollente) nella ipotesi che tale legge valga per qualsiasi composizione della miscela, che quindi manifesti un comportamento ideale in tutto il campo di concentrazione.

Come si vede nella figura (3) si tratta di un diagramma isoterma (a tempe-

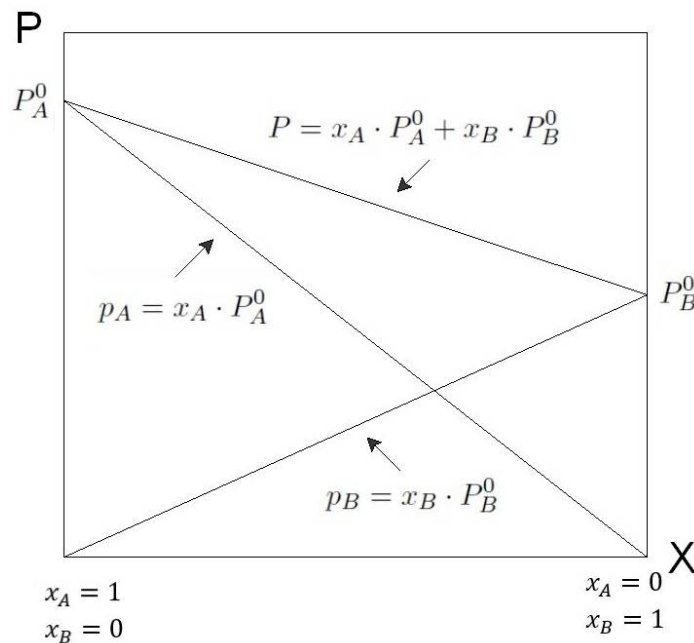


Figura 3: Diagramma di Raoult

ratura costante) in cui si riporta la variazione della tensione di vapore di A, B

e della miscela in funzione della concentrazione; agli estremi sono presenti i 2 componenti puri.

Il diagramma mostra che ad una certa temperatura, la pressione totale del vapore (somma delle pressioni parziali dei 2 componenti) varia linearmente in funzione della composizione da p_B^0 a p_A^0 ; ciò è vero se il sistema è sempre all'equilibrio ovvero la pressione esercitata sul sistema è la pressione di vapore totale. Conoscendo invece la temperatura e la pressione di equilibrio è possibile ricavare la composizione della miscela:

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B \\ P &= x_A \cdot P_A^0 + x_B \cdot P_B^0 \\ x_B &= 1 - x_A \\ P &= x_A \cdot P_A^0 + (1 - x_A) \cdot P_B^0 \end{aligned}$$

dalla quale si ricava:

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (7)$$

Per sistemi a due componenti sono molto usati i **diagrammi di fase** (o diagrammi di stato) come quello della figura (4). Si tratta di diagrammi isobari *Diagramma di fase*

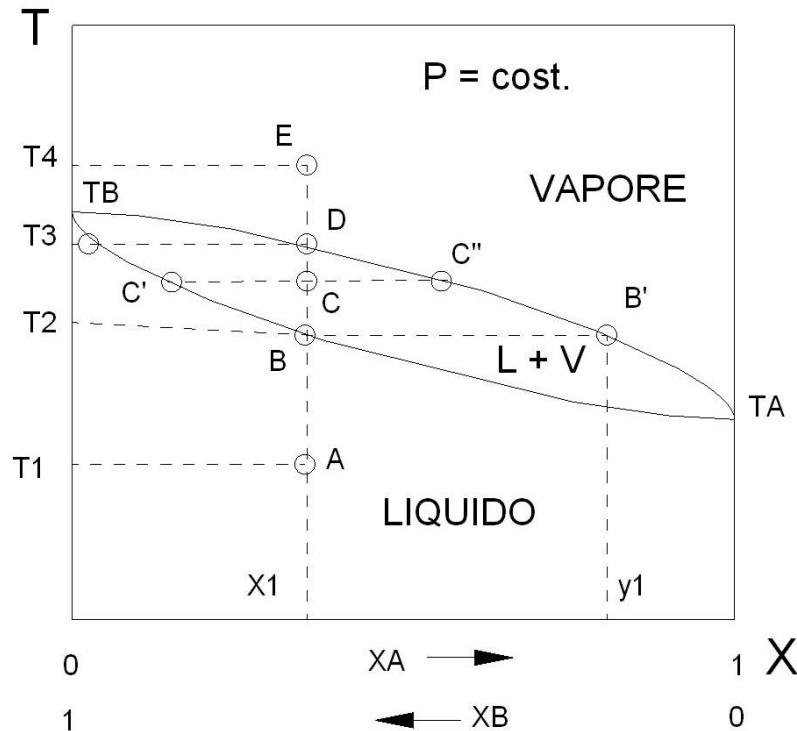


Figura 4: Diagramma di stato

(a pressione costante) in cui in funzione della composizione della miscela e alle diverse temperature si riportano le composizioni delle fasi L e V in equilibrio.

Sull'asse orizzontale si riporta la frazione molare di 1 dei 2 componenti, in genere il bassobollente A utilizzando la sua frazione molare x_A . Pertanto all'estremità sinistra è presente il componente altobollente B puro ($x_A = 0$) con la sua temperatura di ebollizione T_B , all'estremità destra è presente il componente bassobollente A puro ($x_A = 1$) con la sua temperatura di ebollizione T_A .

Il diagramma è diviso in 3 aree (campi di esistenza): la zona del liquido, la zona del vapore e la zona a forma di lente dove coesistono le due fasi L + V. La curva inferiore è detta **curva di ebollizione** (o del liquido) perchè rappresenta il passaggio L -> V, la curva superiore è detta **curva di condensazione** (o del vapore) perchè rappresenta il passaggio V -> L.

Il diagramma di stato viene ricavato sperimentalmente e descrive completamente i passaggi di stato senza ricorrere ad alcuna equazione. Infatti si supponga di partire dal punto A (x_1, T_1): il diagramma indica che il sistema è tutto liquido; riscaldando non accade nulla fino a T_2 temperatura alla quale la miscela liquida bolle ed emette vapori di composizione y_1 (punto B'), più ricchi nel componente più volatile. E' una enorme differenza rispetto ad un liquido puro: un liquido puro quando bolle produce vapore in equilibrio (saturo) con la stessa composizione del liquido; una miscela binaria quando bolle produce **vapore saturo più ricco nel componente più volatile**; è proprio questo il principio base della distillazione, che permetterà di separare i due liquido. Continuando a riscaldare si arriva al punto C: sono in equilibrio un liquido C' e un vapore C''; quindi il punto C rappresenta la composizione totale del sistema ma il liquido si è spostato a sinistra sulla curva di ebollizione (si è arricchito nell'altobollente) ed il vapore si è spostato nella stessa direzione, seguendo la curva di condensazione. Ogni volta che coesistono 2 fasi in equilibrio vale la **regola della leva**:

$$\frac{m_L}{m_V} = \frac{CC''}{CC'} \quad (8)$$

dove m_L è la massa di liquido e m_V è la massa di vapore in equilibrio; si evince che la massa di una fase è proporzionale al segmento opposto al fulcro della leva, in questo caso il punto C. Inoltre in presenza di un equilibrio tra 2 fasi, la composizione delle stesse si legge lungo una **linea coniugata** in questo caso C'C''.

Continuando a riscaldare il sistema si arriva al punto D a T_3 : tutto il liquido iniziale è diventato vapore ed è terminata la fase di vaporizzazione; per ulteriore riscaldamento si arriva al punto E dove il sistema è completamente vapore, ovviamente con la stessa composizione del liquido iniziale. Rispetto ad un liquido puro una miscela non ha un punto di ebollizione ma un **intervallo di ebollizione**, in questo caso ($T_3 - T_2$) ed in ogni istante L e V hanno sempre composizione diversa, risultando il V costantemente più ricco nel componente più volatile.

Ovviamente lo stesso discorso si potrebbe fare descrivendo la condensazione di un vapore E fino ad ottenere un liquido A: in questo caso il vapore condensando produrrebbe un liquido più ricco nel componente meno volatile e quindi la composizione delle fasi in equilibrio si sposterebbe verso destra seguendo le relative curve del L e del V.

Diagramma
x/y

L'equilibrio L-V si può rappresentare anche mediante il diagramma x/y, un

diagramma quadrato isobaro nel quale si riportano le composizioni delle varie fasi in equilibrio mediante le frazioni molari x (per il L) e y (per il vapore) riferite al **componente bassobollente** (più volatile). Quindi x è la frazione molare del bassobollente nel L, y è la frazione molare del bassobollente nel V.

Un esempio generico è mostrato nella figura (5): la diagonale rappresenta l'e-

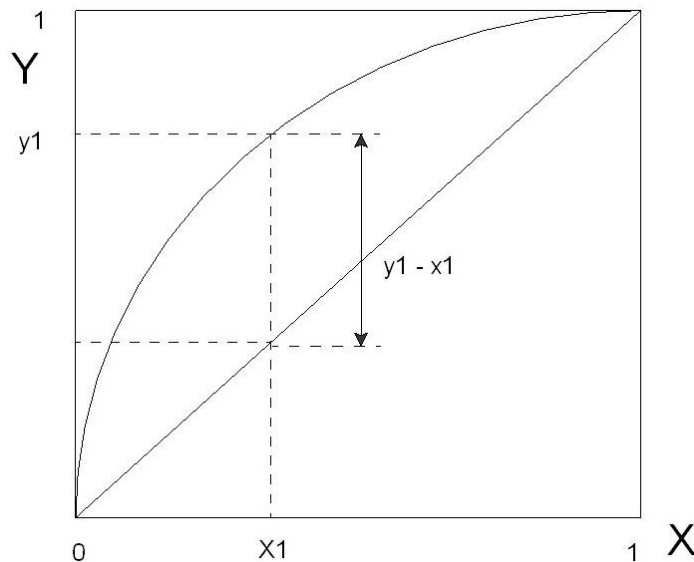


Figura 5: Diagramma X-Y

quazione $y = x$ cioè la composizione del L, la curva che si trova al di sopra rappresenta la composizione dei vapori in equilibrio con i liquidi. La curva è sempre sopra perchè il V è sempre più ricco nel componente più volatile a cui è riferito il diagramma e quindi è sempre vero che $y_i > x_i$ per qualsiasi coppia L-V in equilibrio. La distanza verticale tra la diagonale e la curva rappresenta l'arricchimento del vapore nel bassobollente; la curva è sempre più lontana dalla diagonale all'aumentare della differenza di volatilità. Questo diagramma verrà utilizzato per il dimensionamento delle colonne di distillazione.

Il diagramma x/y è isobaro cioè ogni diagramma è costruito a P costante; al variare della pressione varia la curvatura della curva di equilibrio; in particolare al diminuire della pressione aumenta la curvatura e quindi aumenta l'arricchimento del vapore nel componente più volatile, come mostrato in figura (6)

Per la **costruzione dei diagrammi di equilibrio**, sia quello di fase che quello x/y , utili per il dimensionamento delle apparecchiature, si può procedere in vari modi:

*Costruzione
diagrammi di
equilibrio*

- con una serie di dati di equilibrio L-V già forniti
- utilizzando opportunamente le equazioni di Raoult e di Dalton
- utilizzando la volatilità relativa

Se si utilizzano le **equazioni di Raoult e di Dalton** si procede seguendo i seguenti passi:

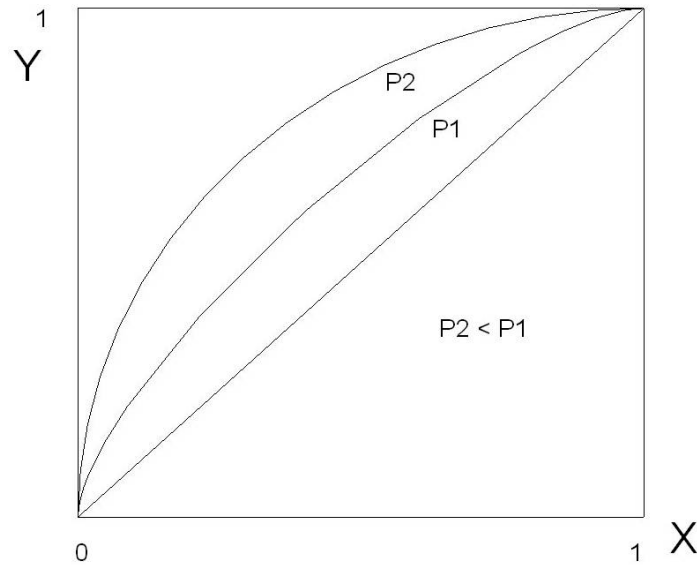


Figura 6: Diagramma X-Y a diverse P

- ad una certa P si trovano le T di ebollizione dei componenti puri mediante l'equazione di Antoine, leggendo le costanti tabellate A, B e C
- si suddivide l'intervallo di T in un certo numero di valori intermedi
- ad ogni T, sempre utilizzando Antoine, si ricavano le tensioni di vapore P^0 dei componenti puri
- si calcolano le frazioni molari x e y per le fasi L e V in equilibrio con le seguenti equazioni:

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad y_A \cdot P = x_A \cdot P_A^0$$

per il componente più volatile A

Con i dati ottenuti, magari ricorrendo ad un foglio di calcolo ed un PC, si possono costruire sia il diagramma di fase che il diagramma x/y.

Un altro modo di costruire il diagramma x/ è ricorrere alla **volatilità relativa**. Dalla combinazione di Raoult e Dalton si era ottenuto:

$$\begin{aligned} y_A \cdot P &= x_A \cdot P_A^0 \\ y_B \cdot P &= x_B \cdot P_B^0 \end{aligned}$$

Dividendo membro a membro le 2 equazioni si ottiene:

$$\frac{y_A \cdot P}{y_B \cdot P} = \frac{x_A \cdot P_A^0}{x_B \cdot P_B^0}$$

da cui semplificando e ricordando che $x_B = (1 - x_A)$ e $y_B = (1 - y_A)$ si ottiene:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{x_A}{1 - x_A} \cdot \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

si definisce come volatilità relativa il rapporto $\frac{P_A^0}{P_B^0}$ indicandolo con α_{A-B} per cui sostituendo e risolvendo rispetto a y_A si ottiene:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{x_A}{1 - x_A} \cdot \alpha_{A-B}$$

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{x}{1 - x} \cdot \alpha_{A-B}$$

eliminando per semplicità il pedice A in quanto nelle miscele binarie si fa sempre riferimento al componente più volatile. Risolvendo in funzione di y si ottiene:

$$y = \frac{x \cdot \alpha_{A-B}}{1 + x \cdot (\alpha_{A-B} - 1)}$$

supponendo la volatilità relativa costante, inserendo diversi valori di x si ricavano i corrispondenti valori di y e quindi con i dati ottenuti è possibile costruire il diagramma di fase o il diagramma x/y .

Da notare infine che $\alpha_{A-B} > 1$ sempre; quanto più si discosta da 1, tanto più ampia e lontano dalla diagonale sarà la curva del vapore nel diagramma x/y .

5 Deviazioni dal comportamento ideale

Molte miscele liquide binarie, anche di rilevante interesse industriale, non si comportano in modo ideale e quindi non viene rispettato l'andamento lineare delle tensioni di vapore espresso dalla legge di Raoult. Si forma in questo caso un **azeotropo** o miscela azeotropica (dal greco azeotropo: "che bolle senza cambiare"): si tratta di una particolare miscela binaria che bolle producendo vapore di composizione uguale al liquido, simulando il comportamento di un componente puro.

Azeotropi

Ciò accade a causa delle interazioni tra le particelle dei 2 liquidi. Si possono distinguere due diversi casi.

Azeotropo di massimo: se le interazioni A-B nella miscela sono più forti delle interazioni A-A e B-B nei componenti puri, allora si ha una situazione con **deviazione negativa** della legge di Raoult, come mostrato in figura (7). Infatti i 2 componenti hanno più difficoltà a passare in fase V rispetto all'idealità e quindi hanno una tensione di vapore nella miscela inferiore a quanto previsto da Raoult:

$$P_A < x_A \cdot P_A^0$$

$$P_B < x_B \cdot P_B^0$$

si produce quindi nel diagramma di Raoult un minimo nella curva della tensione di vapore totale P della miscela. Ciò produce un diagramma di stato in cui è

presente una **azeotropo di massimo** nella T di ebollizione, che si comporta come un componente puro. Infatti è come se nel diagramma di stato fossero presenti 3 componenti: A, B e l'azeotropo. Da notare che nel diagramma x,y l'azeotropo è rappresentato da un punto sulla diagonale, ove $x = y$ (composizione del L uguale alla composizione del V in equilibrio). Un esempio di azeotropo di massimo è la miscela acetone-cloroformio

Azeotropo di minimo: si ha quando le interazioni A-B nella miscela sono

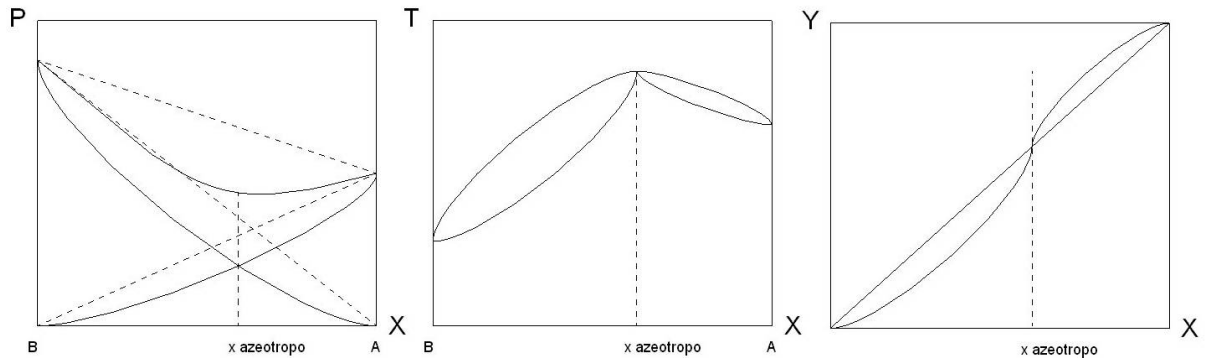


Figura 7: Azeotropo di massimo

più deboli rispetto alle interazioni A-A e B-B nei componenti puri. Pertanto si produce una **deviazione positiva** da Raoult:

$$P_A > x_A \cdot P_0^A$$

$$P_B > x_B \cdot P_B^0$$

Come mostrato in figura (8) si ha in questo caso una deviazione positiva della legge di Raoult, con formazione di un massimo nella curva della P totale e conseguente **azeotropo di minimo**, evidenziato sia nel diagramma di fase che nel diagramma x,y. Un esempio di azeotropo di minimo è la miscela etanolo-acqua.

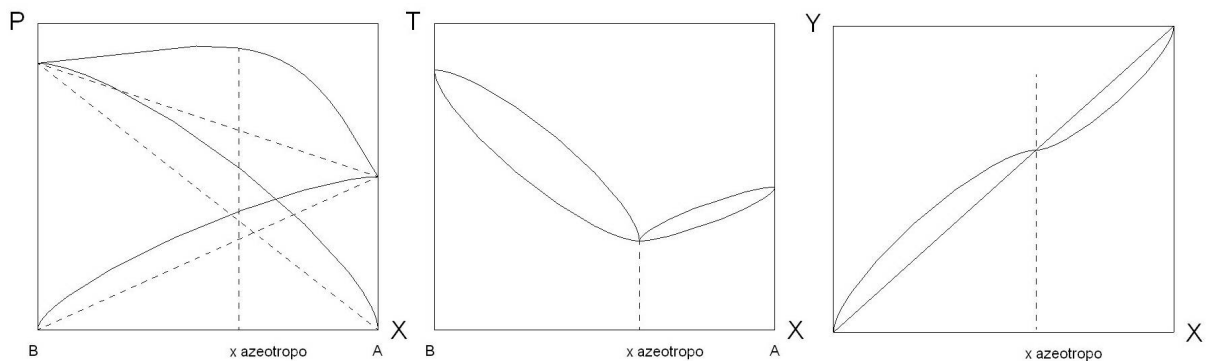


Figura 8: Azeotropo di minimo

6 Equilibri gas-liquido

Alcune operazioni unitarie sono basate sugli equilibri gas-liquido (G-L) per cui è necessario disporre di equazioni che descrivano tali equilibri per il dimensionamento delle relative apparecchiature. Sia il v che il G sono entrambi aeriformi: il V si trova al di sotto della sua temperatura critica, il G si trova al di sopra; la **temperatura critica** è la temperatura alla quale l'aeriforme non può essere liquefatto per compressione ed è tipica delle varie sostanze, insieme alla pressione necessaria per la liquefazione, detta pressione critica.

Per gli equilibri G-L vale la **legge di Henry**:

Legge di Henry

$$p_A = H \cdot x_A \quad (9)$$

dove p_A è la pressione parziale del componente gassoso A nella miscela gassosa, x_A è la sua frazione molare nella fase liquida e H è la costante di Henry, specifica per ogni coppia G-L alle diverse temperature e tabellata per i casi più comuni. La relazione di Henry evidenzia una relazione lineare tra la concentrazione del componente gassoso in soluzione e in fase gas.

La legge di Henry fornisce risultati attendibili solo a concentrazioni molto basse ed a temperature non troppo basse, altrimenti le eccessive interazioni tra il L e il G provocano deviazioni dal comportamento ideale, come mostrato nella figura (9).

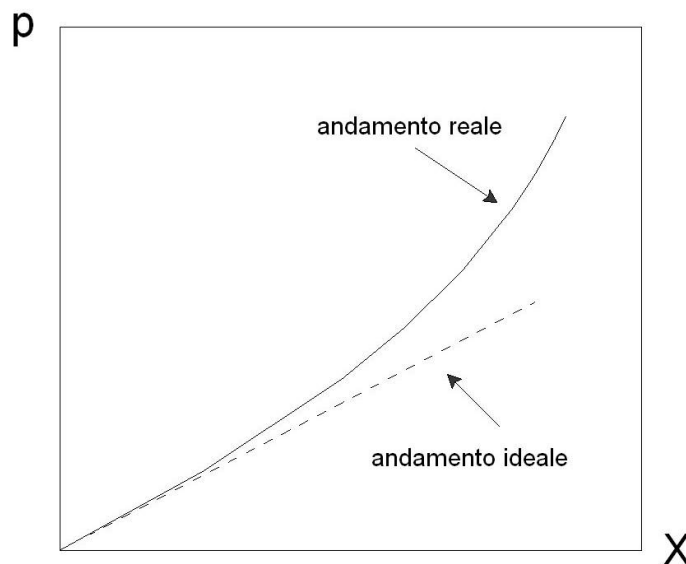


Figura 9: Diagramma di Henry

7 Formulario

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{eb}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{equazione di Clausius-Clapeyron, pag. 2}$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{equazione di Antoine, pag. 3}$$

$$P_i = x_i \cdot P_i^0 \quad \text{legge di Raoult, pag. 7}$$

$$P_i = y_i \cdot P \quad \text{legge di Dalton, pag. 6}$$

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad \text{equilibrio L-V, pag. 9}$$

$$y = \frac{x \cdot \alpha_{A-B}}{1 + x \cdot (\alpha_{A-B} - 1)} \quad \text{volatilità relativa, pag. 13}$$

$$p_A = H \cdot x_A \quad \text{legge di Henry, pag. 15}$$