

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE PER UN SISTEMA OMOGENEO A DUE COMPONENTI

Consideriamo una soluzione formata da due liquidi A e B. Il vapore in equilibrio con la soluzione (liquido A + liquido B) è costituito dal vapore di A e dal vapore di B.

In generale, la composizione percentuale del liquido e quella del vapore sono differenti in quanto sono differenti le tensioni di vapore di A e B puri.

Se la composizione della soluzione avesse un comportamento ideale, la sua pressione di vapore, P_{tot} , alla temperatura, T , è data dalla somma delle **pressioni di vapore parziali** di A e B, ovvero delle tensioni di vapore che ciascuno dei due componenti esercita quando è in miscela con un altro, secondo la **Legge di Dalton**:

$$P_{tot} = P_A + P_B.$$

Di conseguenza, la pressione parziale di ciascun componente è data da:

$$P_A = P_{tot} \cdot x_A^V \quad e \quad P_B = P_{tot} \cdot x_B^V$$

dove P_{tot} = pressione di vapore totale della miscela

P = pressione di vapore parziale dei due componenti

x^V = frazione molare dei componenti in fase vapore

Dato che la frazione molare esprime il rapporto fra il numero di moli di un componente e il numero di moli totali presenti in quel sistema, essa può assumere tutti i valori compresi fra 0 e 1. Perciò ogni componente presente nel sistema omogeneo possiede una tensione di vapore parziale minore rispetto a quando è puro, che può essere rappresentata, oltre che dalla Legge di Dalton, anche dalla seguente espressione, comunemente nota come **Legge di Raoult**:

$$P_{tot} = P_A^\circ \cdot x_A^L$$

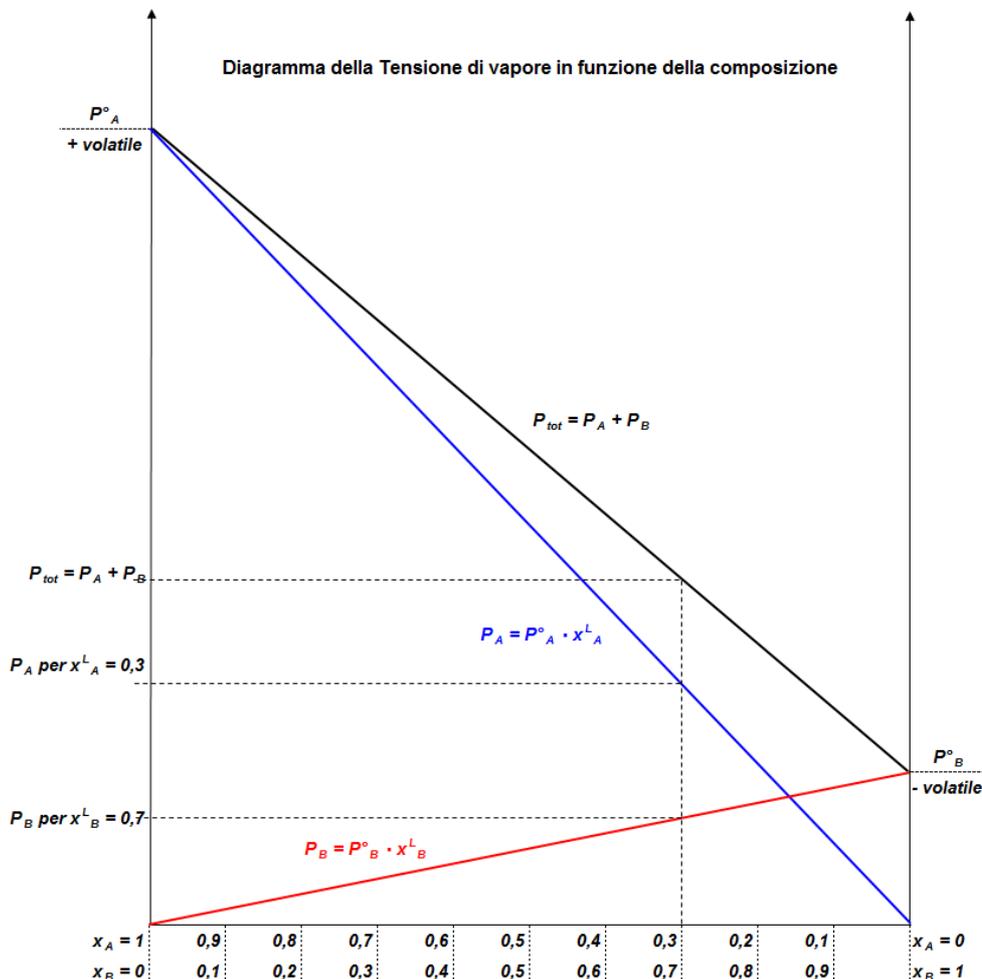
$$P_{tot} = P_A^\circ \cdot x_A^L + P_B^\circ \cdot x_B^L$$

dove P_{tot} = pressione di vapore totale della miscela

P° = pressione di vapore dei due componenti puri

x^L = frazione molare dei componenti in fase liquida, cioè nella soluzione

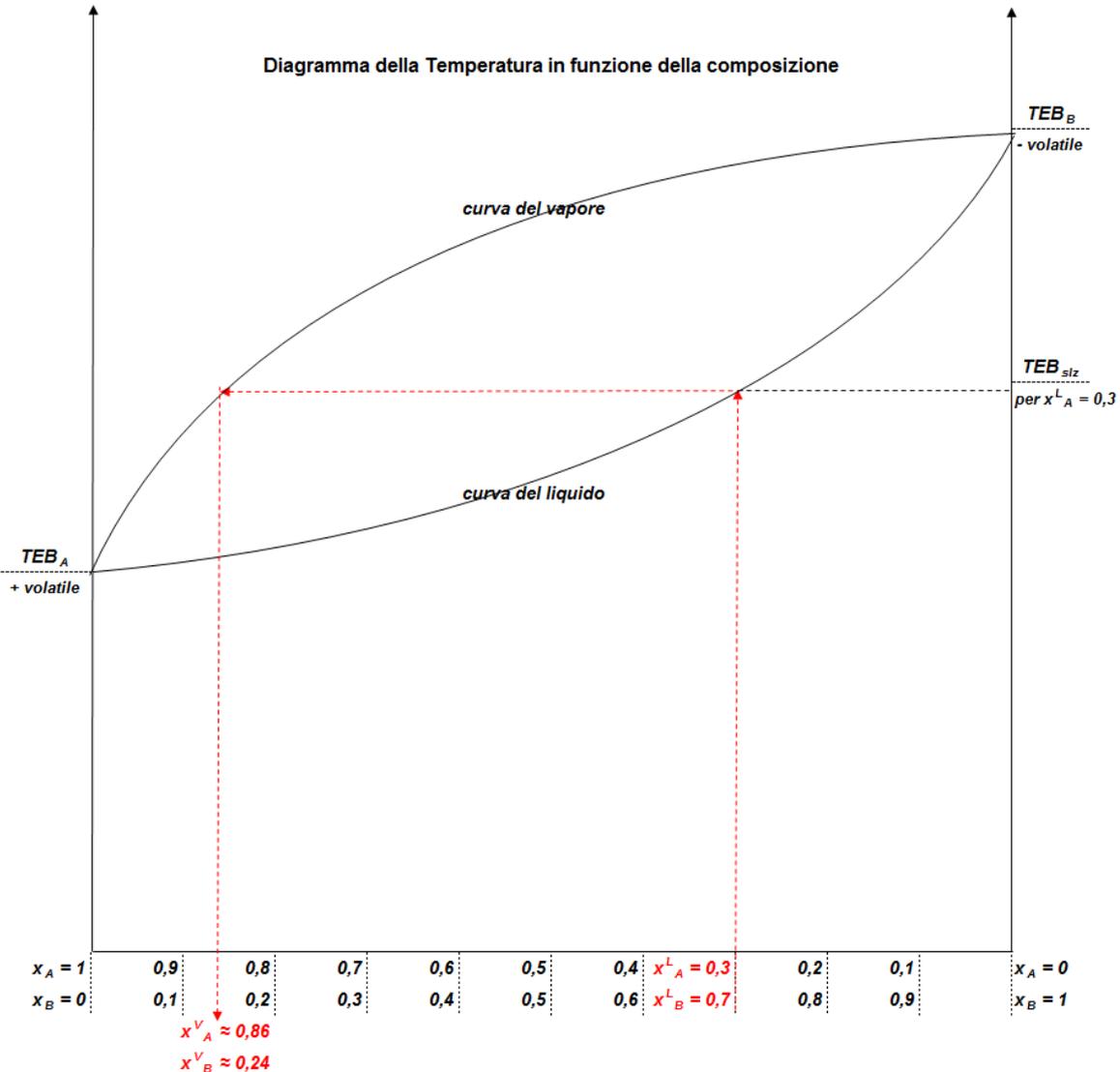
L'enunciato della legge di Raoult può essere graficamente rappresentato dal seguente diagramma isoterma, che **mostra come varia la tensione di vapore parziale dei singoli componenti e totale della soluzione al variare della concentrazione della soluzione a temperatura costante**:



Il processo di evaporazione - ebollizione

Quando si riscalda una soluzione costituita da due liquidi ideali miscibili fra loro fino all'ebollizione, il processo non avviene a temperatura costante, bensì a pressione atmosferica costante.

Pertanto è possibile rappresentare graficamente ciò che avviene con il seguente diagramma isobaro, detto *a lente* per la sua caratteristica forma. **Esso mostra come varia la temperatura del liquido e del vapore durante l'ebollizione di una soluzione al variare della concentrazione della soluzione stessa a pressione costante:**



La **curva del liquido** rappresenta come variano le temperature di ebollizione delle varie soluzioni da distillare in funzione della composizione (espressa come frazione molare): esse sono sempre comprese tra TEB_A e TEB_B , ovvero tra le temperature di ebollizione del componente più e meno volatile.

La **curva del vapore** rappresenta quale è la composizione del vapore che viene liberato, all'equilibrio, da una data miscela di partenza giunta all'ebollizione.

Il punto TEB_A rappresenta la temperatura di ebollizione del liquido più volatile A puro ($x_A = 1$), minore del punto TEB_B , che rappresenta la temperatura di ebollizione del liquido meno volatile B puro ($x_B = 1$).

Supponiamo di introdurre in un pallone da distillazione la miscela liquida avente $x_A^L = 0,3$ e $x_B^L = 0,7$.

Fornendo calore alla miscela iniziale essa giunge all'ebollizione alla temperatura indicata sull'asse di destra nel punto di intersezione con la curva del liquido.

A questa temperatura si libera un vapore, in equilibrio con il proprio liquido alla stessa temperatura, che ha una composizione ricavabile mandando una parallela all'asse delle ascisse fino ad intersecare la curva del vapore; da questo punto, mandando una perpendicolare sull'asse delle ascisse si ricava che la composizione del vapore liberato dal liquido di partenza è pari a $x_A^V \approx 0,86$ e $x_B^V \approx 0,24$.

In altri termini si dice che **il vapore emesso si è arricchito del componente più volatile rispetto alla composizione della miscela liquida di partenza.**

La miscela liquida, avendo liberato in quantità maggiore il componente A (più volatile), diverrà più concentrata nel componente B (meno volatile) e quindi la sua temperatura di ebollizione aumenterà.

Pertanto, è ovvio che la temperatura di ebollizione della miscela andrà continuamente aumentando (spostandosi lungo la linea del liquido) fino a che il liquido residuo (sempre più concentrato nel componente B) avrà raggiunto una composizione tale che il suo vapore (la cui composizione si sposta lungo la linea del vapore) abbia la stessa composizione del liquido di partenza: a questa temperatura terminerà l'ebollizione in quanto tutto il liquido è trasformato in vapore.

Ciò dimostra anche che le miscele di due liquidi non hanno una temperatura di ebollizione costante, ma un intervallo di ebollizione; in questo caso, compreso tra TEB_{slz} e TEB_B .