

GLI EQUILIBRI DI FASE

dei sistemi binari liquido - vapore

In questa relazione mi propongo di spiegare come si possono costruire i diagrammi di stato di una miscela binaria di due liquidi volatili, utilizzando le proprietà delle soluzioni ideali e basandomi sulle leggi di Raoult e di Dalton.

1.1	I SISTEMI A DUE COMPONENTI	2
1.2	I DIAGRAMMI DELLA PRESSIONE DI VAPORE	2
1.2.1	La composizione del vapore	3
1.2.2	Il diagramma pressione - composizione	5
1.3	I DIAGRAMMI TEMPERATURA - COMPOSIZIONE	8

1.1 I SISTEMI A DUE COMPONENTI

Dato un sistema a due componenti C e f fasi, la sua varianza V si calcola secondo la seguente regola:

$$V = C - f + 2$$

$$\text{perciò } V = 4 - f$$

Se la temperatura è costante, la varianza residua è:

$$V' = 3 - f$$

e può avere al massimo il valore 2.

La **varianza V** di un sistema individua il numero delle variabili intensive (cioè che non dipendono dalla quantità di sostanza) alternabili indipendentemente senza perturbare il numero delle fasi in equilibrio. In sistema monofase ad un solo componente (C = 1) si possono far variare in maniera indipendente la pressione e la temperatura senza alterare il numero delle fasi, sicché $f = 2$.

Tale sistema è detto **bivariante**, oppure che possiede **due gradi di libertà**.

D'altra parte, se sono in equilibrio due fasi (per esempio un liquido e il suo vapore), allora per mantenere inalterato il numero delle fasi quando cambia la temperatura, si deve regolare la pressione affinché compensi la nuova pressione di vapore. La varianza del sistema è diminuita ad 1, perché a poter variare indipendentemente è rimasta solo la pressione (o la temperatura).

Uno dei gradi di libertà rimanenti può essere la pressione e l'altro la composizione (espressa come frazione molare di un solo componente). Ne deriva che una possibile forma del diagramma di stato è una mappa delle pressioni e delle composizioni alle quali ciascuna fase risulta essere stabile.

Se invece si mantiene costante la pressione, è possibile tracciare un altro diagramma di stato in funzione della temperatura e della composizione.

1.2 I DIAGRAMMI DELLA PRESSIONE DI VAPORE

La pressione di vapore saturo parziale dei componenti di una soluzione ideale di due liquidi volatili si correla con la composizione della miscela liquida tramite la **legge di Raoult**:

$$p = x_A p_A^0 \quad p = x_B p_B^0 \quad (1)$$

dove

p_A^0 = pressione di vapore del componente A

p_B^0 = pressione di vapore del componente B

x_A = frazione molare del componente A

x_B = frazione molare del componente B

LEGGE DI RAOULT

A temperatura costante, la pressione di vapore parziale esercitata da ciascun componente di una miscela liquida ideale in equilibrio con il suo liquido è uguale al prodotto fra la frazione molare in fase liquida di ciascun componente e la pressione di vapore dello stesso componente.

$$p_i = x_i p_i^0$$

In base alla **legge di Dalton**, la pressione di vapore totale della miscela sarà dunque:

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B \quad (2a)$$

$$p_{\text{tot}} = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 \quad (2b)$$

LEGGE DI DALTON

La pressione esercitata da una miscela di gas perfetti coincide con la somma delle pressioni esercitate dai singoli gas occupanti isolatamente il medesimo volume.

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B + \dots = \sum_i p_i$$

Se si considera la frazione molare di un componente in funzione dell'altra, ad esempio $x_B = 1 - x_A$, si avrà:

$$p_{\text{tot}} = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0)x_A \quad (2c)$$

Tale espressione mostra come la pressione di vapore totale (ad una determinata temperatura) vari linearmente con la composizione da p_B^0 a p_A^0 .

La Figura 1 mostra graficamente tale relazione:

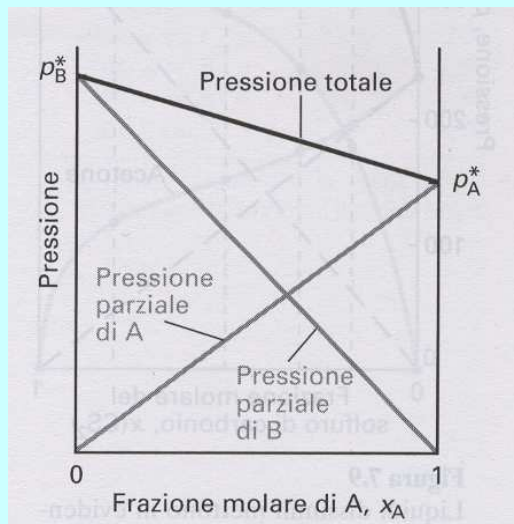


Figura 1

La pressione di vapore totale e le due pressioni di vapore parziali di una miscela binaria ideale sono proporzionali alla frazione molare dei componenti.

1.2.1 La composizione del vapore

La composizione del liquido e del vapore in equilibrio non è necessariamente la stessa, infatti è intuibile che la composizione del vapore sia più ricca del componente più volatile.

Lo si può dimostrare nel seguente modo.

L'equazione (1) fornisce la pressione parziale dei componenti in funzione della loro composizione nella fase liquida.

Dalla legge di Dalton si ricava che le frazioni molari nel vapore, y_A e y_B , sono uguali a:

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{tot}}} \quad y_B = \frac{p_B}{p_{\text{tot}}} \quad (3)$$

Le pressioni parziali e la pressione totale si possono riferire alle frazioni molari del liquido utilizzando l'equazione (1) in funzione della pressione parziale di un componente e l'equazione (2c) in funzione della pressione di vapore totale, perciò si avrà:

$$y_A = \frac{x_A p_A^0}{p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0)x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad (4)$$

L'equazione permette di ricavare la composizione di una miscela di vapori in equilibrio, ad una data temperatura costante, con una miscela di liquidi di cui si conosca la composizione x_A .

È necessario ora provare che, se A è il componente più volatile, allora la sua frazione molare nel vapore, y_A , è maggiore della sua frazione molare nel liquido, x_A .

La Figura 2 mostra la composizione del vapore riportata in funzione della composizione del liquido a vari valori di $p_A^0 / p_B^0 > 1$: si vede che in tutti i casi, come previsto, $y_A > x_A$. Si noti che, nel caso in cui B non fosse volatile, cioè che alla temperatura in esame $p_B^0 \cong 0$, allora esso non contribuirebbe alla formazione del vapore ($y_B = 0$).

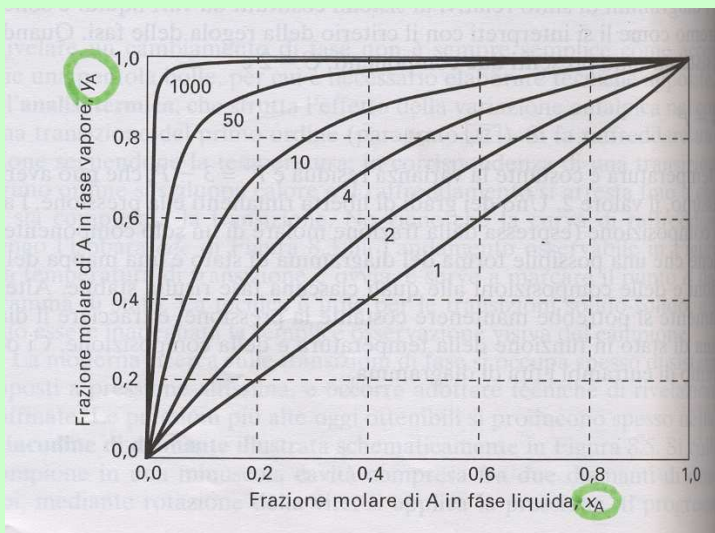


Figura 2

La frazione molare di A nel vapore di una soluzione ideale binaria espressa in funzione della sua frazione molare nel liquido, calcolata applicando l'equazione (4) a vari valori di p_A^0 / p_B^0 (che contrassegnano le singole curve), essendo A più volatile di B. Il vapore risulta invariabilmente più ricco in A del liquido.

L'equazione (2c) mostra come vari con la composizione del liquido la pressione di vapore della miscela. Potendo correlare la composizione del liquido con la composizione del vapore l'equazione (4), si può anche correlare la pressione di vapore totale con la composizione del vapore:

$$p = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) y_A} \quad (5)$$

Questa espressione è stata riportata nel grafico rappresentato nella Figura 3:

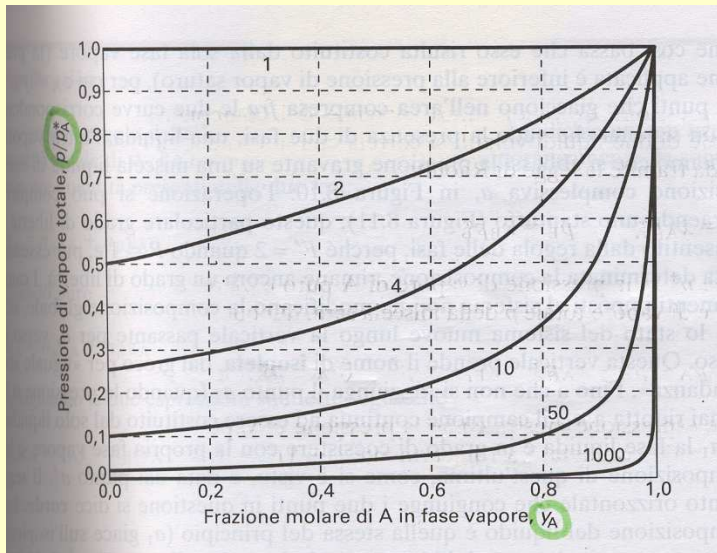


Figura 3

La pressione di vapore totale di una soluzione ideale binaria espressa in funzione della sua frazione molare di A nel vapore, calcolata applicando l'equazione (5) a vari valori di p_A^0 / p_B^0 (che contrassegnano le singole curve).

1.2.2 Il diagramma pressione - composizione

Volendo costruire un diagramma di stato di una miscela binaria, acquistano interesse sia la composizione del vapore quanto quella del liquido, pertanto risulta efficace combinare i due diagrammi precedenti in uno solo.

Il risultato si può osservare nella seguente Figura 4:

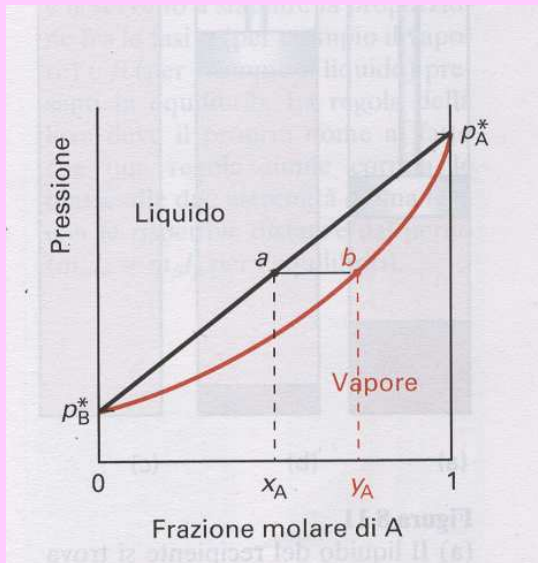


Figura 4

La dipendenza della pressione di vapore di una soluzione ideale dalla frazione molare di A nell'intero sistema: un punto nella regione fra le due curve corrisponde alla presenza simultanea del liquido e del vapore; fuori da tale regione è presente un'unica fase.

Il punto a indica la pressione di vapore di una miscela di composizione x_A e il punto b la composizione del vapore in equilibrio con il liquido a tale pressione. Dalla regola delle fasi si ottiene che, se il numero delle fasi è uguale a 2, la varianza è uguale a 1; in altre parole, specificando la composizione (ovvero utilizzando l'ultimo grado di libertà rimasto), rimane determinata la pressione alla quale le due fasi si trovano in equilibrio. In definitiva i valori della composizione e della pressione per i quali le due fasi si trovano in equilibrio sono rappresentati da una curva sul diagramma di stato.

Si delinea un'interpretazione più completa concependo l'asse delle ascisse come rappresentativo della composizione complessiva z_A del sistema, che tiene conto della diversa composizione e quantità delle fasi liquida e vapore.

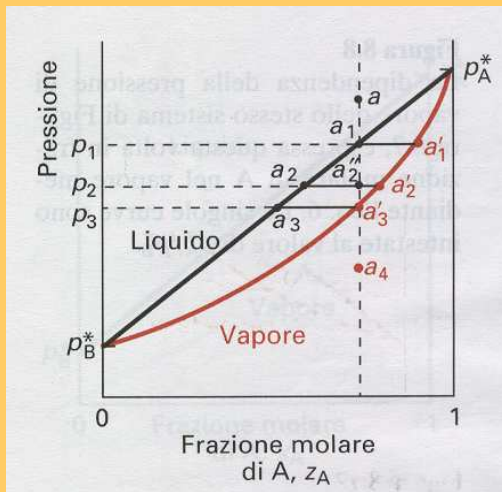


Figura 5

I punti del diagramma pressione – composizione discussi nel testo. La verticale passante per a è un'*isopleta*, cioè una linea di composizione costante del sistema complessivo.

Intestando l'asse orizzontale del diagramma della pressione di vapore a z_A , i punti lungo la diagonale a tratto nero della Figura 5 corrispondono ad un sistema su cui grava una pressione talmente elevata da farlo coincidere solamente con la fase liquida (la pressione applicata supera la pressione di vapore saturo), per cui $z_A = x_A$, la composizione del liquido.

Invece i punti al di sotto della linea in colore corrispondono ad un sistema sul quale grava una pressione tale che esso risulta costituito da una sola fase vapore (la pressione applicata è inferiore alla pressione di vapore saturo), per cui $z_A = y_A$.

I punti che giacciono nell'area compresa fra le due curve corrispondono ad un sistema che vede la presenza di due fasi, una liquida l'altra vapore.

Poniamo che si abbassi la pressione gravante su una miscela liquida di composizione complessiva a . I cambiamenti imposti al sistema non ne modificano la composizione globale, quindi lo stato del sistema si muove lungo la verticale passante per a , verso il basso. Questa verticale prende il nome di **isopleta** (dal greco "uguale abbondanza"). Fino a che non si raggiunge il punto a_1 (quando la pressione si è ormai ridotta a p_1) il campione continua ad essere costituito dal solo liquido. In a_1 la fase liquida è in grado di coesistere con la propria fase vapore, e la composizione di quest'ultima è data dal punto a'_1 . La composizione del liquido è quella stessa del principio (infatti a_1 giace sull'isopleta passante per a), dunque dobbiamo concludere che alla pressione p_1 non esiste virtualmente alcun vapore; ad ogni modo, la minuscola quantità di vapore che in realtà esiste ha la composizione a'_1 .

Consideriamo ora che cosa succede abbassando la pressione fino a p_2 , in modo che la pressione e la composizione complessiva del sistema siano rappresentate dal punto a_2'' . Questo nuovo valore della pressione è inferiore alla pressione di vapore saturo del liquido originario, il quale deve pertanto vaporizzare, fino a quando la pressione di vapore del liquido residuo scende al valore p_2 . Sappiamo che la composizione di un liquido siffatto deve essere a_2 e che, inoltre, la composizione del vapore in equilibrio col liquido siffatto è data dal punto a_2' . Si noti che ora le due fasi si trovano in equilibrio, quindi la varianza è uguale a 1 per tutti i punti compresi fra le due curve; ne viene che fissata la pressione (ad esempio p_2) la varianza risulta zero, e le fasi liquida e vapore mostrano una composizione determinata.

Se si riduce la pressione a p_3 ha luogo un analogo adattamento della composizione; ora la composizione del liquido e del vapore è rappresentata, rispettivamente, dai punti a_3 e a_3' . Il punto a_3' corrisponde ad un sistema la cui composizione del vapore coincide con la composizione globale, quindi si può concludere che la quantità di liquido residuo è virtualmente nulla (ma la minuscola quantità che in effetti è presente ha la composizione a_3).

L'ulteriore decremento della pressione conduce il sistema fino al punto a_4 , a questo punto è presente solo il vapore, la cui composizione coincide a quella complessiva iniziale del sistema (la composizione che originariamente era del liquido).

1.3 I DIAGRAMMI TEMPERATURA - COMPOSIZIONE

Abbassando la pressione a temperatura costante si può far distillare un liquido, ma la maniera più pratica consiste nell'aumentare, a pressione costante, la temperatura.

La seguente Figura 6 mostra un diagramma di questo tipo:

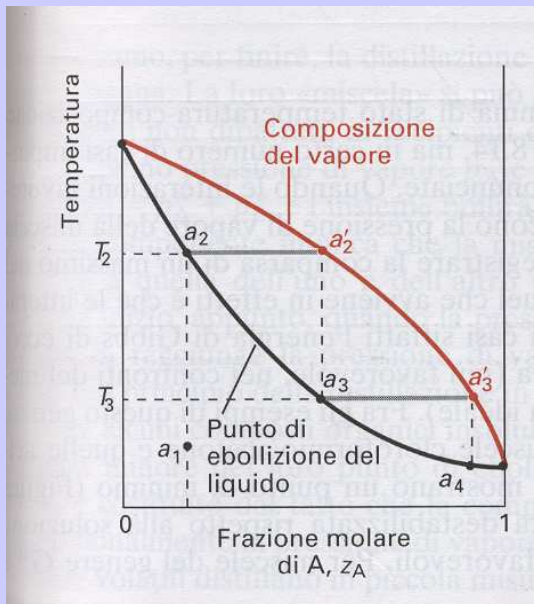


Figura 6

Il diagramma temperatura – composizione relativo ad una miscela ideale con il componente A più volatile del componente B. L'ebollizione e la condensazione successive del liquido originariamente a composizione a_1 forniscono un condensato costituito da A puro. Tale tecnica di separazione si dice distillazione frazionata.

Le curve di confine del diagramma di stato temperatura-composizione mostrano la composizione delle fasi in equilibrio alle varie temperature (e a una data pressione, tipicamente 1 atm).

La lettura di questo grafico avviene facendo le medesime considerazioni fatte per il diagramma pressione - composizione: anche in questo caso la fase vapore è più ricca del componente più volatile (nel nostro caso il componente A) di quanto lo sia la fase liquida all'ebollizione con cui il vapore è in equilibrio.

La differenza sostanziale rispetto ai diagrammi pressione - composizione è che la zona del liquido è situata nella parte inferiore e quella del vapore nella parte superiore: questo comportamento è esattamente l'opposto di quello dei diagrammi visti in precedenza. Questo comportamento è facilmente spiegabile se si pensa che aumentando la temperatura, mantenendo una pressione costante, si incontra prima il liquido e poi il vapore; al contrario aumentando la pressione, a temperatura costante, si passa dal vapore al liquido. Di conseguenza la **curva del liquido** sarà quella inferiore e la **curva del vapore** sarà quella superiore.