

---

# 1. LA DISTILLAZIONE

---

## 1.1. GENERALITÀ

---

La distillazione è una tecnica di separazione-purificazione che ha come obiettivo quello di separare i componenti presenti in una fase iniziale liquida omogenea od eterogenea.

Per eseguire una distillazione occorre fornire calore alla fase iniziale; i vapori che si formano vengono ricondensati e raccolti in un unico o in diversi recipienti.

Il vapore ricondensato prende il nome di **distillato**, mentre ciò che rimane della fase iniziale prende il nome di **residuo**. Entrambi, al termine della distillazione, hanno una composizione chimica diversa dalla fase iniziale di partenza.

La distillazione è un **metodo fisico di separazione** in quanto non altera la composizione chimica delle sostanze coinvolte, ma ne modifica solo momentaneamente lo stato fisico.

---

## 1.2. CLASSIFICAZIONE DEI METODI DI DISTILLAZIONE

---

La classificazione è basata sul tipo di apparecchiature che si utilizzano che, a loro volta, devono essere scelte in base alle caratteristiche della fase iniziale che deve essere sottoposta a distillazione:

### 1. Distillazione semplice

È utilizzata in modo efficace, ovvero si riescono effettivamente a separare i componenti, quando la fase iniziale presenta le seguenti caratteristiche:

- ◆ sistema omogeneo o soluzione,
- ◆ due soli componenti presenti, soluto (solido o liquido) e solvente, completamente miscibili fra loro,
- ◆ i due componenti devono avere volatilità molto diverse, perciò la differenza fra le loro temperature di ebollizione deve essere almeno di 100°-150°C.

In questo caso avremo che:

- ◆ il distillato viene raccolto in un unico recipiente ed è costituito dal componente più volatile puro (il solvente della soluzione di partenza),
- ◆ il residuo resta nel pallone da distillazione ed è costituito dal componente meno volatile puro (il soluto solido o liquido della soluzione di partenza).

### 2. Distillazione frazionata

È utilizzata in modo efficace, ovvero si riescono effettivamente a separare i componenti, quando la fase iniziale presenta le seguenti caratteristiche:

- ◆ sistema omogeneo o soluzione,
- ◆ due soli componenti presenti, soluto e solvente entrambi liquidi, completamente miscibili fra loro,
- ◆ i due componenti possono avere volatilità simili, comunque la differenza fra le loro temperature di ebollizione deve essere maggiore di 20°-30°C.

In questo caso avremo che:

- ◆ il distillato viene raccolto in recipienti diversi il cui numero dipende dal frazionamento che vogliamo ottenere; ogni porzione prende il nome di "frazione di distillato";
- ◆ la prima frazione di distillato è costituita dal componente più volatile puro;
- ◆ le frazioni di distillato intermedie sono costituite sempre da una miscela dei due liquidi di composizione diversa dalla soluzione iniziale sottoposta a distillazione;
- ◆ l'ultima frazione di distillato o il residuo che resta nel pallone da distillazione è costituito dal componente meno volatile puro.

### 3. Distillazione in corrente di vapore acqueo

È utilizzata in modo efficace per separare una fase iniziale con le seguenti caratteristiche:

- ◆ sistema omogeneo od eterogeneo, solido o liquido
- ◆ diversi componenti presenti solidi e/o liquidi,
- ◆ uno solo di questi componenti deve essere immiscibile in acqua ed essere volatile con essa.

In questo caso avremo che:

- ◆ il distillato viene raccolto in unico recipiente in quanto, fino a quando è presente il componente immiscibile in acqua nella fase iniziale, la sua composizione resta costante;
- ◆ il distillato è formato da un miscuglio eterogeneo di acqua e del composto volatile distillato;
- ◆ il residuo è formato dalla fase iniziale privata del componente distillato e da acqua.

Al termine della distillazione, per separare il composto distillato dall'acqua, occorre sempre eseguire un'estrazione con solvente.

### 1.3. 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**:

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A^L \quad e \quad P_B = P_B^\circ \cdot X_B^L$$

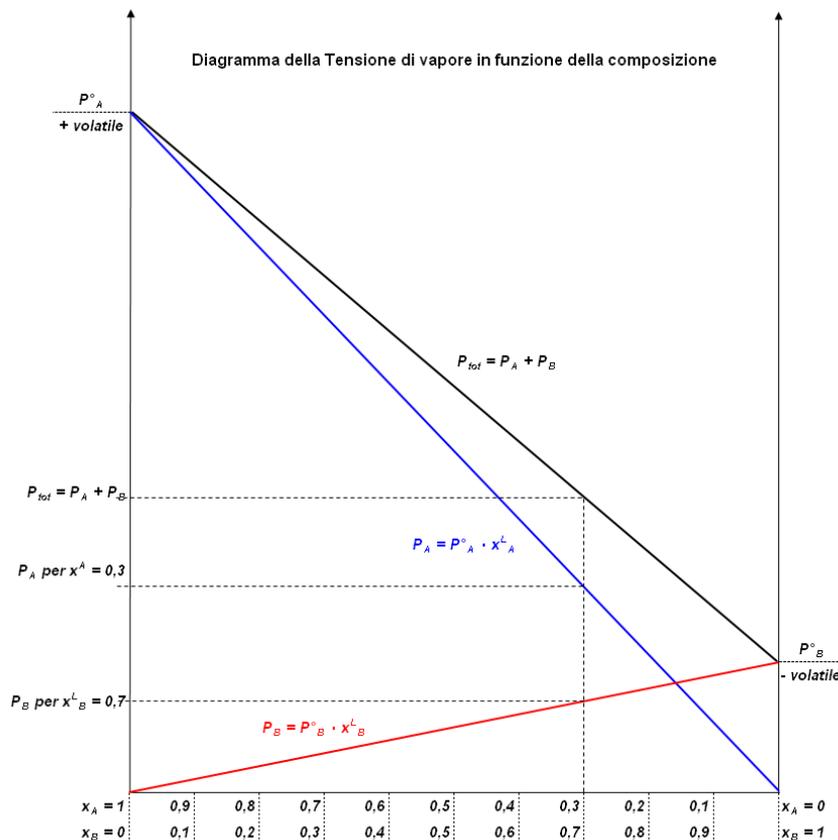
$$P_{tot} = P_A \cdot X_A^L + P_B^\circ \cdot X_B^L$$

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

$P^\circ$  = pressione di vapore dei due componenti puri

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

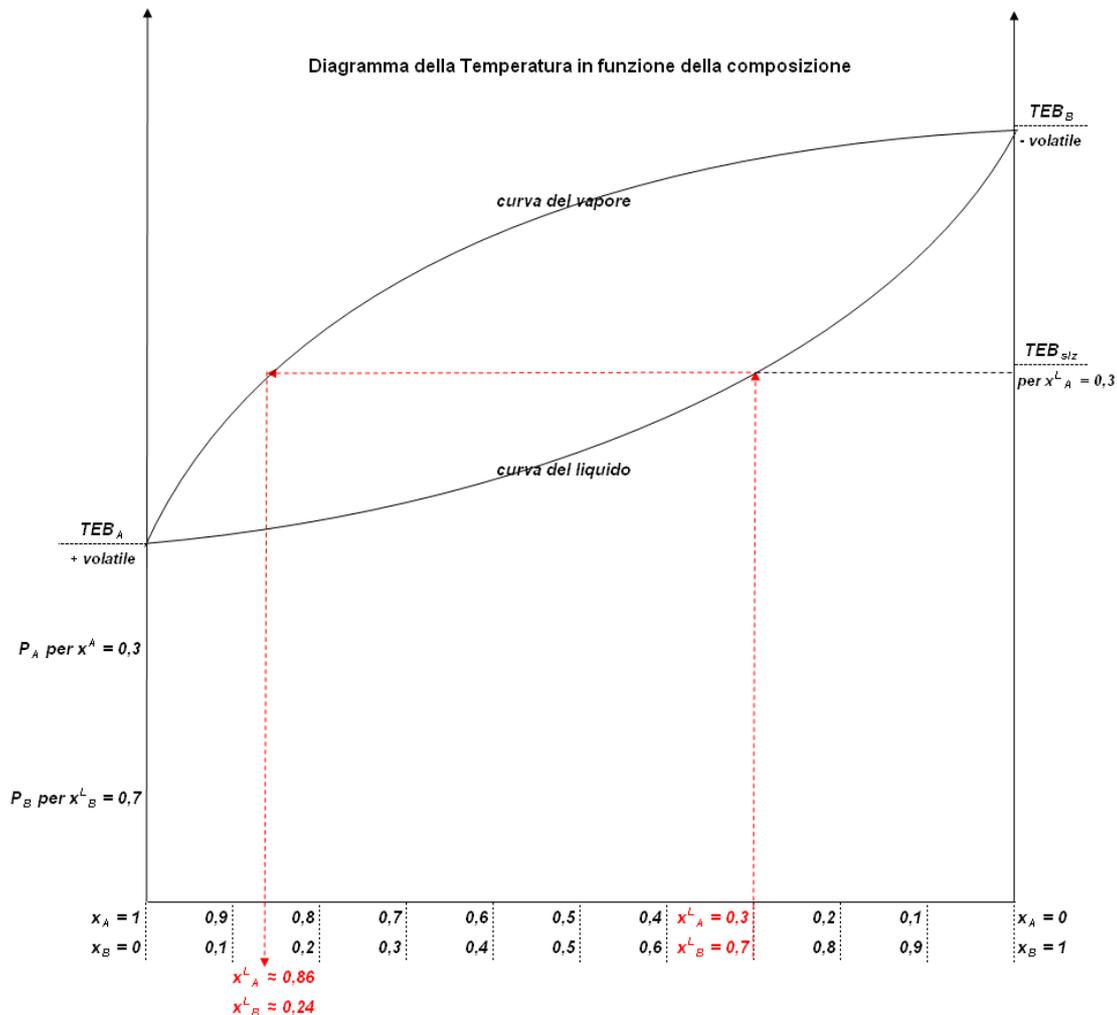
L'enunciato della legge di Raoult può essere graficamente rappresentato dal seguente diagramma, che **mostra come varia la tensione di vapore parziale dei singoli componenti e totale della soluzione al variare della concentrazione della soluzione a temperatura costante**:



## 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, 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:**



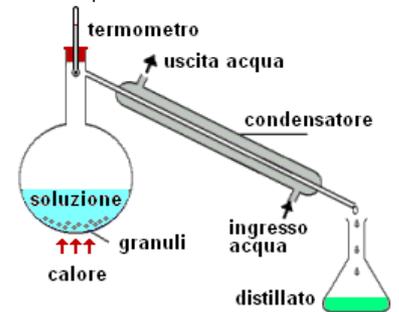
## La distillazione semplice

La **distillazione semplice o discontinua** è il metodo che si utilizza per separare due componenti completamente miscibili tra loro e aventi volatilità molto diversa.

La distillazione semplice comprende due stadi ed entrambi riguardano cambiamenti di stato fisici. L'apparecchio utilizzato, è essenzialmente un pallone con l'aggiunta di un condensatore (scambiatore di calore) che permette di recuperare sottoforma di liquido il vapore che si allontana dalla soluzione di partenza.

Il processo può essere così riassunto:

1. la miscela o soluzione liquida viene portata all'ebollizione per vaporizzare i componenti più volatili nella miscela. L'aggiunta di granuli solidi depositati sul fondo, unitamente ad un'attenta regolazione del flusso di calore riscaldante, favorisce un'ebollizione omogenea. Infatti, un'ebollizione tumultuosa può favorire la presenza nel "cuore" di composti altobollenti che vengono trascinati dai vapori caldi;
2. il vapore viene raffreddato da acqua fredda nel condensatore in modo da liquefarlo e raccogliarlo in un recipiente.



Questo processo può essere utilizzato per purificare l'acqua poiché i componenti solidi disciolti hanno un punto di ebollizione più alto e quindi non evaporano insieme al vapore. Tuttavia, questo metodo è scarsamente efficiente per separare una miscela di liquidi, particolarmente se i loro punti di ebollizione sono abbastanza vicini tra loro.

Supponiamo di portare ad ebollizione una miscela di composizione  $C_1$ , costituita da 50% di A e 50% di B (Fig. 1). Il vapore liberato dal liquido in ebollizione sarà più ricco nel componente più volatile, B, che bolle a temperatura inferiore, ed avrà la composizione  $C_2$ .

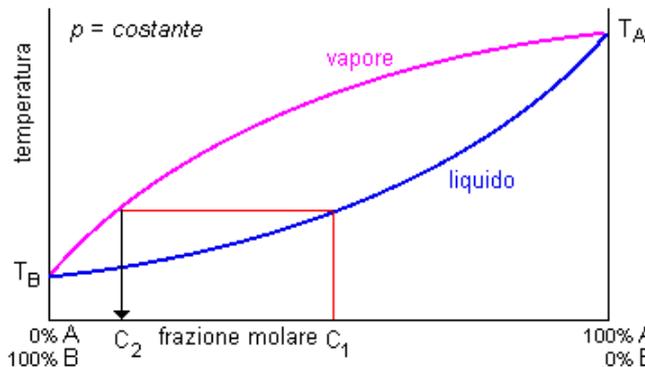


Fig. 1 - Alla composizione del liquido letta nella curva inferiore, corrisponde la composizione del vapore letta sulla curva superiore. Nella zona fra le due curve si può leggere la composizione della miscela.

In pratica, il vapore risale e, attraversando lo scambiatore di calore viene raffreddato e condensa gocciolando in un adatto recipiente di raccolta.

Il vapore condensato (distillato) di composizione  $C_2$ , supponiamo pari a 12% A e 88% B, viene raccolto in una beuta. Su questo condensato è possibile ripetere la distillazione in modo da ottenere una maggior purezza del componente più volatile.

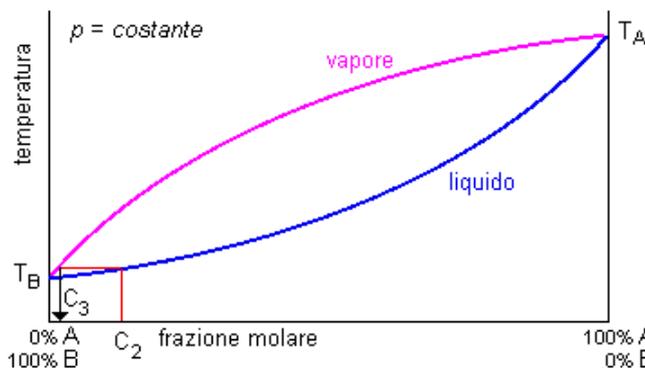


Fig. 2 - Un secondo processo distillativo a partire da una miscela di composizione  $C_2$ , produce un distillato arricchito nel componente più volatile rispetto alla quantità ottenuta dalla distillazione precedente.

Supponiamo ora di voler raccogliere il componente più volatile, invece di quello meno volatile. In questo caso, la composizione indicata dal grafico di Fig. 1 rimane tale per poco tempo: via via che si verifica l'evaporazione, la composizione del liquido cambia e quindi cambia la sua temperatura di ebollizione (per questo è necessario aumentare la temperatura). Questo viene mostrato nel grafico di Fig. 3 dove ci sposteremo progressivamente verso la parte destra del

diagramma, ottenendo miscele liquide e vapori percentualmente sempre più ricchi nel componente meno volatile. Arriveremo infine ad un punto in cui la temperatura d'ebollizione coinciderà con quella del componente meno volatile, dato che in fase liquida il distillato non sarà più presente.

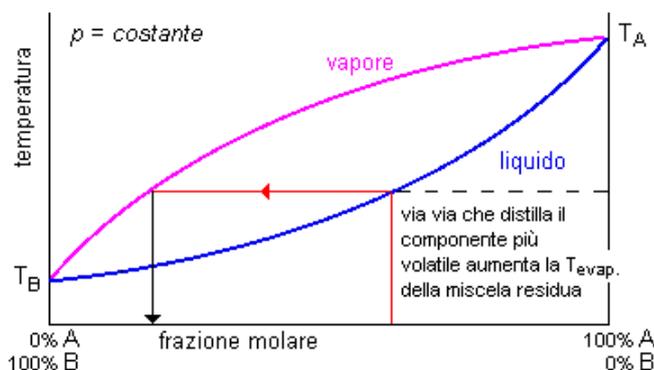


Fig. 3 - Eliminando il componente più volatile, la temperatura di ebollizione della miscela aumenta e lascia come residuo il componente meno volatile.

**Da quanto discusso, è chiaro che quanto più bassa è la differenza di temperatura tra i due liquidi da distillare, tanto meno efficiente sarà il processo.**

Pertanto, a meno di situazioni in cui i due composti abbiano punti di ebollizione molto diversi, la distillazione semplice non è un metodo efficace per separare due composti volatili, poiché le frazioni raccolte sono sempre costituite da miscele dei due componenti, sia pure più o meno arricchite in uno o l'altro dei due.

**È possibile dimostrare, eguagliando le espressioni delle leggi di Dalton e di Raoult, che, sottoponendo a distillazione semplice una soluzione a due componenti a volatilità molto diversa tra loro il distillato che si ottiene è costituito solo dal componente più volatile.**

Sviluppando l'espressione di Raoult in tutti i suoi termini, avremo che la pressione esercitata da una miscela di composizione  $x^L$  sarà:

$$P_{tot} = P^{\circ}_A \cdot n_A / (n_A + n_B) + P^{\circ}_B \cdot n_B / (n_A + n_B)$$

Ora se ad una data temperatura costante vogliamo calcolare quale sarà la composizione del vapore che si libera da una data miscela di partenza avremo che, dalla legge di Dalton:

$$x^V_A = P_A / P_{tot}$$

$$x^V_A = P^{\circ}_A \cdot x^L_A / P^{\circ}_A \cdot x^L_A + P^{\circ}_B \cdot x^L_B$$

Se il componente A è molto più volatile del componente B (ovvero se  $P^{\circ}_A \gg P^{\circ}_B$ ) e se la concentrazione del componente A nella miscela è molto superiore a quella del componente B (ovvero se  $x^L_A \gg x^L_B$ ) allora nella precedente espressione il termine  $P^{\circ}_B \cdot x^L_B$  al denominatore è trascurabile, pertanto si avrà:

$$x^V_A \approx 1$$

il che significa appunto che sottoponendo ad evaporazione una miscela di due liquidi miscibili tra loro con volatilità molto diversa evapora solo il componente più volatile.

## Volatilità relativa

La volatilità relativa è una misura della differenza di volatilità tra due componenti, e quindi dei loro punti di ebollizione. Essa indica la facilità o la difficoltà di una determinata separazione. La volatilità relativa del componente A rispetto al componente B è definita come:

$$a_{A,B} = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$$

$y_i$  = frazione molare del componente A nel vapore

$x_j$  = frazione molare del componente B nel liquido

Così, se la volatilità relativa tra due componenti è molto vicina a 1, ciò indica che essi hanno tensioni di vapore molto simili. Questo comporta che essi hanno punti di ebollizione simili e pertanto sarà difficile separare i due componenti mediante distillazione.

## La distillazione frazionata



La distillazione semplice, come abbiamo visto, non è un procedimento efficace in quanto è necessario sottoporre una miscela a più distillazioni successive per ottenere un distillato che comunque conterrà una parte del liquido con cui era miscelato. Un'alternativa efficace è costituita dalla distillazione frazionata, che può essere considerata una successione di distillazioni semplici.

La figura sottostante a destra fornisce una esemplificazione visiva dell'apparecchiatura per la distillazione frazionata, mentre la figura a lato a sinistra rappresenta una tipica colonna di frazionamento da laboratorio, la colonna di Vigreux.

Immaginate che il liquido contenuto nel pallone da distillazione sia una soluzione di un liquido A (TEB = 80 °C) e un liquido B (TEB = 100 °C).

Appena il vapore proveniente dalla miscela in ebollizione entra nella colonna di frazionamento, esso inizia a raffreddarsi ed a condensare. Il componente più altobollente (il liquido B meno volatile) tende a condensare maggiormente cedendo il suo calore, che viene perciò acquistato dal componente più bassobollente (il liquido A più volatile) che così sale maggiormente lungo la colonna.

Questo processo avviene di continuo ad ogni "piatto" della colonna, così, risalendo gradualmente la colonna, i due componenti si separano l'uno dall'altro in modo continuo: il liquido B meno volatile condensa per la maggior parte e ricade nel pallone, mentre il componente A più volatile resta allo stato di vapore e giunge alla sommità della colonna.

Il primo vapore costituito dal liquido con punto di ebollizione più basso viene convogliato nel condensatore e raccolto: è chiamato "prima frazione" e ciascun vapore successivo che condensa e distilla raggiunge la sommità della colonna dando la seconda, terza frazione, ecc.

La distillazione frazionata comprende 2 stadi principali, entrambi sono cambiamenti di stato fisico.

Questa distillazione si applica a liquidi con differenti punti di ebollizione.

1. La miscela o soluzione liquida è bollita per vaporizzare i componenti più volatili nella miscela (transizione liquido → gas). I granuli solidi che sono depositati sul fondo, unitamente ad un'attenta regolazione del flusso di calore riscaldante, favoriscono un'ebollizione omogenea. Infatti, un'ebollizione tumultuosa può favorire la presenza nel "cuore" di componenti altobollenti che trascinati dai vapori caldi.
2. Il vapore sale attraverso una colonna di frazionamento, dove avviene la separazione. Questa colonna non è usata nella distillazione semplice descritta in precedenza.
3. Il vapore distillato è raffreddato da acqua fredda nel condensatore (transizione vapore → liquido) e ritorna in fase liquida che gocciola nel recipiente di raccolta.

Per aumentare l'efficienza della separazione della lunga colonna di frazionamento, questa viene generalmente riempita con perline di vetro, piccoli tubetti di vetro, anelli di vetro, ecc, i quali aumentano considerevolmente la superficie destinata al contatto fra il liquido ed il vapore, al contempo la loro presenza è pressoché irrilevante per la richiesta energetica necessaria alla distillazione.

L'importanza della colonna di frazionamento può essere chiarita esaminando come il processo distillativo viene migliorato rispetto alla distillazione semplice.

Supponiamo di portare ad ebollizione una miscela di composizione  $C_1$  (Fig. 1). Il vapore liberato dal liquido in ebollizione sarà più ricco nel componente più volatile ed avrà la composizione  $C_2$ .

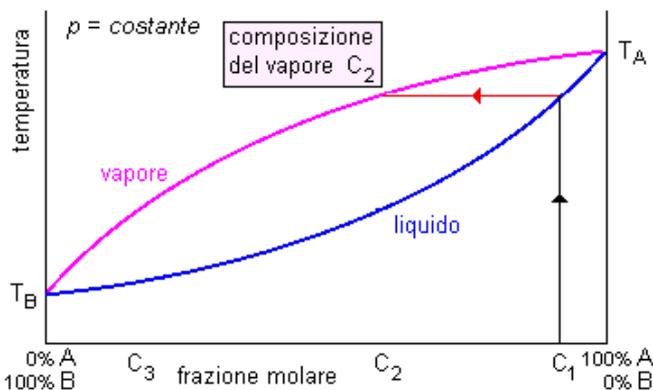
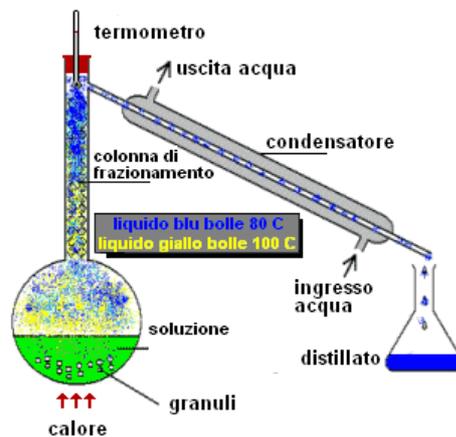


Fig. 1 - Il liquido di composizione  $C_1$  evapora formando un vapore di composizione  $C_2$ .

Questo vapore ora inizia a risalire lungo la colonna di frazionamento la cui temperatura diminuisce con l'allontanarsi dal pallone: appena il vapore raggiungerà la zona della colonna dove la temperatura si è ridotta al suo punto di condensazione,

inizierà a gocciolare per riformare il liquido. Questo liquido che gocciola, incontrando il vapore che risale lungo la colonna di frazionamento, si riscalderà e riprenderà quindi ad evaporare raggiungendo il punto  $P_3$  al quale corrisponde una composizione  $C_3$  (Fig. 2).

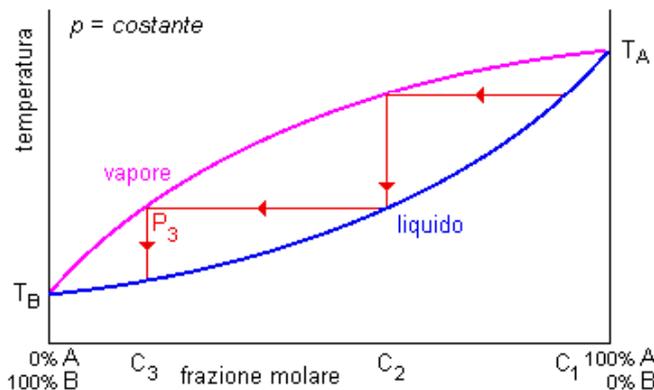


Fig. 2 - Il continuo riscaldamento del condensato che ricade nel bollitore, fa sì che il processo distillativo sia più efficiente.

Questo vapore inizia a risalire lungo la colonna fino a ripetere il processo precedente.

A questo punto, per maggior chiarezza espositiva, riassumiamo le fasi della distillazione frazionata, fissando per prima cosa l'attenzione sul vapore sviluppato; come passo successivo, penseremo alla parte di liquido presente nel bollitore.

#### **il vapore**

- ◆ Il vapore (di composizione  $C_2$ ) risalirà lungo la colonna di frazionamento fino a raggiungere la temperatura alla quale può condensare. Allora l'intero processo si ripete (con il vapore di composizione  $C_3$ ) e poi ancora.
- ◆ Ogni volta che il vapore condensa in un liquido, questo liquido prende a gocciolare giù per la colonna dove sarà riscaldato dal vapore caldo che sopraggiunge. Ogni volta che questo accade il nuovo vapore sarà più ricco del componente più volatile.
- ◆ La finalità è equilibrare la temperatura della colonna in modo che al momento in cui il vapore raggiunge la parte superiore dopo un gran numero di processi di condensazione ed evaporazione, sia costituito soltanto dal componente più volatile - in questo caso, B.
- ◆ Se questo risultato è possibile o meno, dipende dalla differenza fra i punti di ebollizione dei due liquidi: quanto più sono vicini tra loro, tanto più deve essere lunga la colonna.

#### **il liquido**

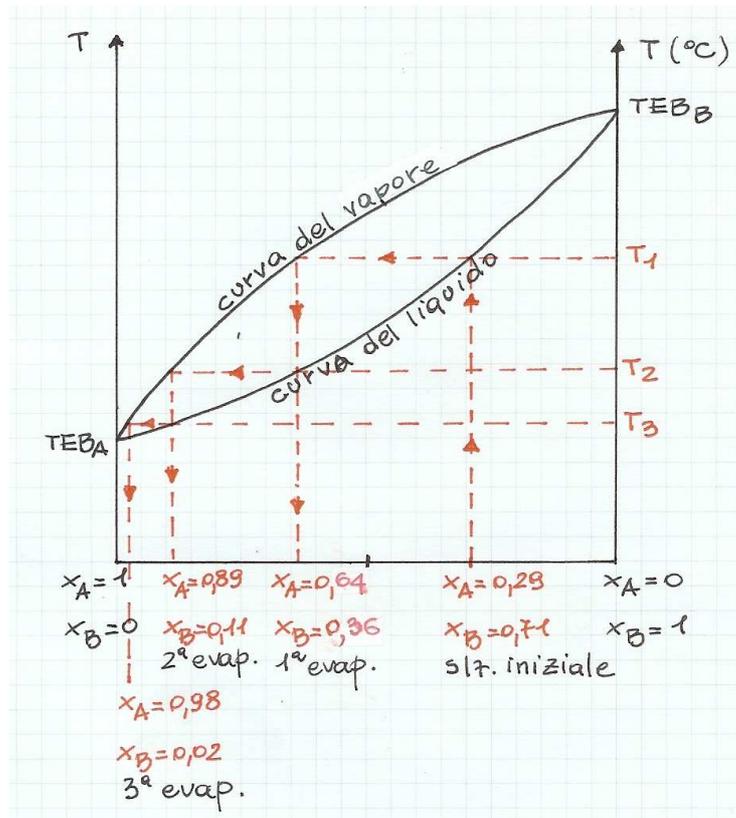
- ◆ Cosa accade al liquido successivamente ad ogni evaporazione è ovvio: se il vapore è più ricco di componente più volatile, il liquido residuo deve diventare più ricco del componente meno volatile.
- ◆ Appena il liquido condensato gocciola giù per la colonna, viene rinvio su come vapore e ciascuna evaporazione successiva lo rende sempre più ricco del componente meno volatile, in questo caso, A. Poiché il liquido condensa nel bollitore, esso si arricchirà di A.
- ◆ Così, col tempo, via via che B oltrepassa il top della colonna nel condensatore, il liquido nel bollitore diviene più ricco in A: controllando accuratamente la temperatura, si può separare la miscela con B nel recipiente di raccolta e A nel bollitore.

Da quanto discusso, è chiara l'importanza dell'impacchettamento nella colonna. Per rendere il processo di evaporazione → condensazione → evaporazione quanto più efficace possibile, esso deve ripetersi molte volte. Per ottenere un'ampia superficie all'interno della colonna, è necessario avere la maggior superficie di contatto tra il liquido che condensa gocciolando e il vapore che risale. Senza l'impaccamento, il liquido condenserebbe solo sulla superficie laterale del condensatore gocciolandovi, mentre la maggior parte del vapore attraverserebbe il condensatore senza incontrare il liquido di ritorno.

Come abbiamo detto in precedenza, il vapore corrispondente, e quindi il liquido ottenuto per sua condensazione, ha composizione B. Se riscaldiamo nuovamente questo liquido fino alla sua temperatura di ebollizione, otterremo un nuovo vapore con composizione D. Immaginando di ripetere all'infinito questa serie di operazioni arriveremo ad avere un vapore costituito pressoché totalmente dal componente più volatile (ci avviciniamo cioè sempre più all'estremo sinistro delle due curve). In pratica, questo significa che, ripetendo più volte la sequenza condensazione dei vapori/rievaporazione potremmo separare perfettamente i due composti per distillazione. Questo processo non è ovviamente fattibile in maniera discontinua come precedentemente descritto (sarebbe troppo lungo e dispendioso), ma può essere effettuato automaticamente in un unico stadio usando una colonna di distillazione opportuna: in questo caso si dice che si effettua una distillazione frazionata.

Facciamo un esempio numerico.

Dimostrare graficamente e spiegare cosa accade quando si sottopone a distillazione frazionata una miscela iniziale avente composizione  $n_A = 2,0$  mol e  $n_B = 5,0$  mol ( $A =$  componente più volatile).



**Soluzione iniziale:**  $x_A = 2,0/7,0 = 0,29$   
 $x_B = 5,0/7,0 = 0,71$

Fornendo calore alla miscela iniziale essa giunge all'ebollizione alla temperatura  $T_1$ .

A questa temperatura si libera un vapore, in equilibrio con il proprio liquido, che ha una composizione ricavabile sulla curva del vapore pari a  $x_A = 0,64$  e  $x_B = 0,36$  ( $1^a$  evaporazione).

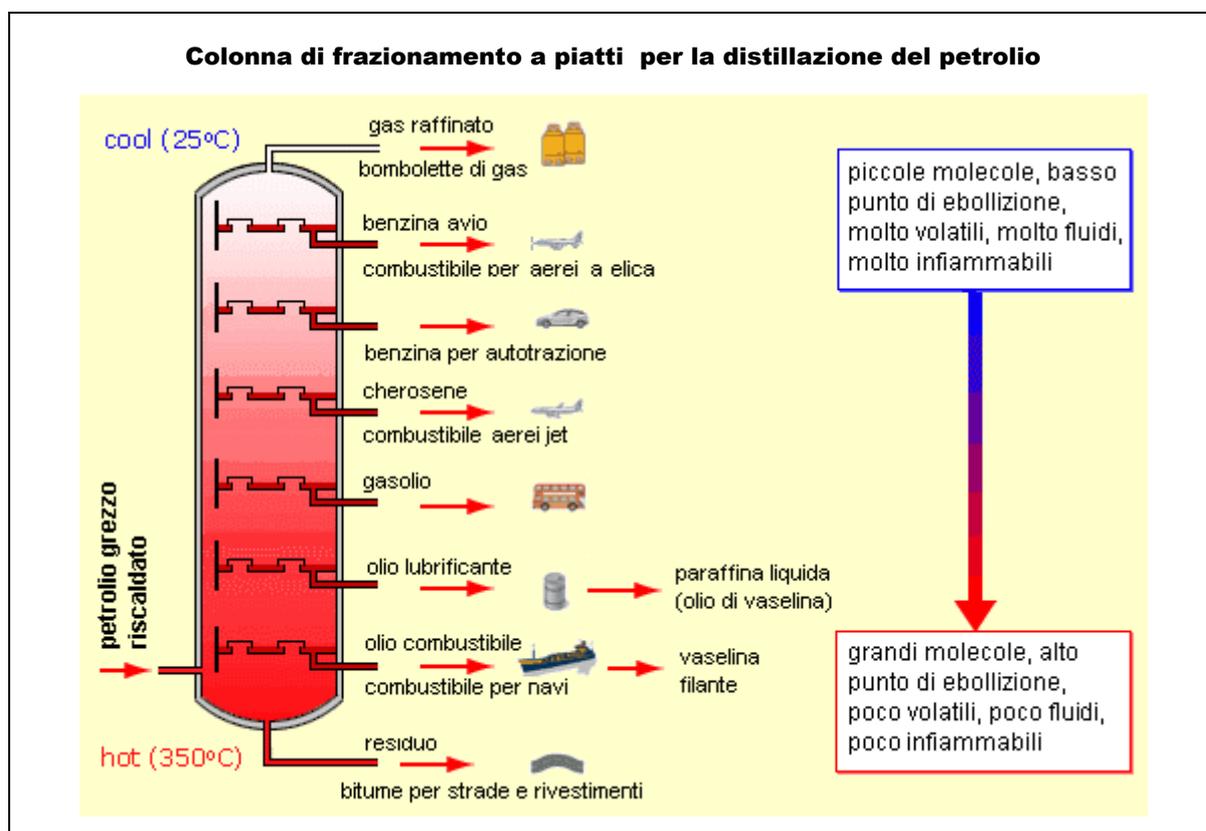
All'interno della colonna di frazionamento questa nuova miscela torna ad evaporare alla temperatura  $T_2$ . A questa temperatura si libera un nuovo vapore, in equilibrio con il proprio liquido, che ha una composizione ricavabile sulla curva del vapore pari a  $x_A = 0,89$  e  $x_B = 0,11$ . ( $2^a$  evaporazione).

All'interno della colonna di frazionamento questa nuova miscela torna ad evaporare alla temperatura  $T_3$ . A questa temperatura si libera un nuovo vapore, in equilibrio con il proprio liquido, che ha una composizione ricavabile sulla curva del vapore pari a  $x_A = 0,98$  e  $x_B = 0,02$  ( $3^a$  evaporazione).

Questo vapore, giunto sulla sommità della colonna di frazionamento, viene condensato dal refrigerante e raccolto come prima frazione.

Man mano che il vapore si arricchisce del componente più volatile A, il liquido rimasto nel pallone da distillazione si arricchisce del componente meno volatile B, perciò la sua temperatura di ebollizione gradatamente aumenterà.

	<b>distillazione semplice</b>	<b>distillazione frazionata</b>
<b>vantaggi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• semplicità di installazione;</li> <li>• rapidità di esecuzione;</li> <li>• basso consumo di energia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• miglior separazione dei due liquidi rispetto alla distillazione semplice;</li> <li>• può purificare miscele complesse.</li> </ul>
<b>svantaggi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• i punti di ebollizione dei due liquidi devono differire di almeno 70 °C;</li> <li>• resa inferiore alla distillazione frazionata;</li> <li>• va bene per liquidi piuttosto puri.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• allestimento più complicato;</li> <li>• richiede più tempo;</li> <li>• consuma maggior energia</li> </ul>
<b>impieghi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• per separare liquidi relativamente puri con elevata differenza di temperature;</li> <li>• per liquidi contenenti impurezze solide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• per separare complesse miscele di liquidi con piccole differenze di temperatura fra i punti di ebollizione</li> </ul>



## 1.4. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE PER UN SISTEMA ETEROGENEO

Due liquidi A e B immiscibili (ad es., acqua - benzene), formano due strati separati con il liquido di maggior densità depositato sul fondo del recipiente. Sebbene la totale immiscibilità tra due liquidi sia molto rara (*in quanto esiste una sia pur minima solubilità reciproca ed i due strati sono costituiti non dai due liquidi puri ma dai due liquidi entrambi saturi dell'altro*), per valori di solubilità minori o uguali a  $10^{-3}$  M, i due liquidi A e B vengono considerati praticamente immiscibili.

Miscele di liquidi immiscibili, permettono di estrarre un componente, S, solubile in ciascuno di essi in concentrazioni differenti (per es., un composto che in acqua ha solubilità dieci volte maggiore di quella in etere).

Quando due liquidi sono completamente immiscibili, la tensione di vapore di uno non è influenzata dalla presenza dell'altro. Infatti, la tensione di vapore di un liquido viene modificata soltanto quando in essa si scioglie una sostanza (solida o liquida) che interagisce intimamente con la prima, cosa impossibile quando i liquidi sono stratificati.

Il sistema di due liquidi immiscibili - mantenuto in vivace agitazione, in modo che anche il liquido più denso sia presente alla superficie - raggiunge la temperatura di ebollizione quando la somma delle tensioni di vapore dei due liquidi eguaglia la pressione esterna.

La pressione di vapore totale esercitata dalla miscela si ricava, al solito, dalla legge di Dalton:

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

Dato che:

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

svolgendo gli opportuni passaggi matematici avremo che:

$$P_{tot} = P_A / x_A^V = P_B / x_B^V$$

$$P_A / n_A = P_B / n_B$$

dove:

$P_A$  e  $P_B$  = pressioni parziali dei due liquidi

$n_A$  e  $n_B$  = numero di moli presenti nel vapore.

Tuttavia occorre tener presente che, essendo i due liquidi immiscibili tra loro, non ha alcun senso parlare di concentrazione della fase liquida, pertanto la frazione molare in fase liquida vale 1 per entrambi i liquidi, perciò:

$$P_A = P_A^\circ \quad e \quad P_B = P_B^\circ$$

da cui:

$$P_A^\circ / n_A = P_B^\circ / n_B$$

pertanto le tensioni di vapore dei due liquidi sono proporzionali al numero di molecole delle due sostanze presenti nel vapore, o, che è lo stesso, al numero di moli; pertanto, poiché le moli sono rispettivamente date da:

$$n_A = m_A / MM_A \quad e \quad n_B = m_B / MM_B$$

segue che:

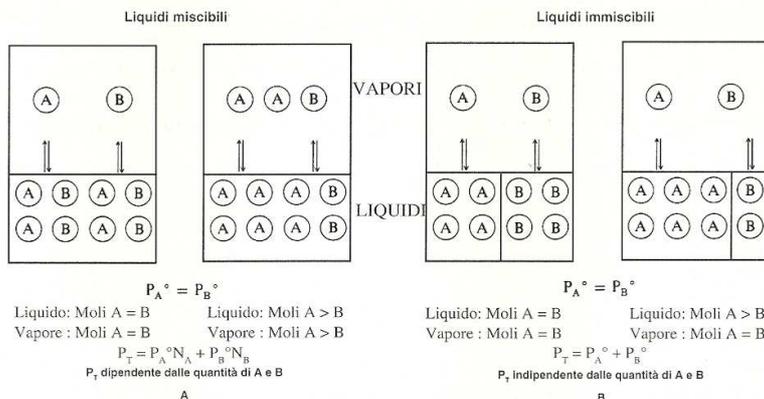
$$P_A^\circ / (m_A / MM_A) = P_B^\circ / (m_B / MM_B)$$

**La pressione di vapore al quale distilla una miscela di liquidi immiscibili è proporzionale alle moli dei singoli componenti, al contrario dei liquidi miscibili, la cui pressione di vapore è proporzionale alla frazione molare dei singoli componenti.**

Questa importante differenza fa sì che il distillato che si ottiene da una miscela di liquidi immiscibili rimane costante fino a quando uno dei due è esaurito. Dato che il componente che si esaurisce per primo è sempre il componente organico che si vuole separare,

- ◆ il distillato viene raccolto in un unico recipiente;
- ◆ la distillazione è conclusa quando scende solo acqua.

Su queste conclusioni è fondata la **distillazione in corrente di vapore acqueo**.



**Tensioni totali di vapore per liquidi miscibili e immiscibili.** A) Liquidi miscibili ideali che seguono la legge di Raoult:  $P_T$  dipende dalle frazioni molari e dalle tensioni di vapore di A e di B. B) Liquidi immiscibili che non seguono la legge di Raoult:  $P_T$  dipende solo dalle tensioni di vapore di A e di B.

La distillazione in corrente di vapore è, forse, il miglior metodo per ottenere un olio essenziale totale e di altissima qualità. La parte della pianta da distillare cede al vapore le sue sostanze odorose e volatili, che dopo la refrigerazione, sono presenti nell'acqua distillata in due frazioni: oli essenziali insolubili in acqua (oli essenziali totali) ed oli essenziali idrosolubili (acqua distillata profumata).

Questa distillazione si esegue per quelle sostanze che si decompongono prima di raggiungere il punto di ebollizione e sono immiscibili in acqua. Tali sostanze, mescolate ad una corrente di vapore acqueo, bollono ad una temperatura inferiore a 100 °C, perciò non si decompongono.

Il sistema inizierà a bollire e quindi la sostanza a distillare quando la tensione del vapore acqueo sommata alla tensione del liquido raggiunge il valore di 1 atm (se si distilla a pressione normale).

#### **Esempio**

L'eugenolo ( $MM = 164 \text{ g/mol}$ ) ha una temperatura di ebollizione di 254°C, ma in miscela con acqua ( $MM = 18 \text{ g/mol}$ ) mantenuta in agitazione, la temperatura di ebollizione è circa 99°C.

A questa temperatura, la pressione di vapore d'acqua è 0,965 atm e quella dell'eugenolo è 0,035 ( $0,965 + 0,035 = 1,000 \text{ atm}$ ).

Possiamo calcolare quanti grammi di eugenolo vengono distillati per mezzo di 1 kg di vapore acqueo, con la semplice formula:

$$P_A^\circ / (m_A / MM_A) = P_B^\circ / (m_B / MM_B) \rightarrow 0,965 : (1000/18) = 0,035 : (m \text{ eugenolo}/164)$$

dove  $P_A, P_B$  = pressioni parziali dell'acqua e dell'eugenolo.

Dal calcolo risulta che si ottengono circa 330 g di eugenolo per ogni 1000 g di vapore.