

Studio dei diagrammi di fase per sistemi a due componenti

Vogliamo studiare i diagrammi che rappresentano **gli equilibri di fase per sistemi a due componenti**. Le condizioni per l'equilibrio TD tra le fasi di un sistema eterogeneo possono essere sintetizzate in forma di una semplice relazione, **la regola delle fasi di Gibbs**.

La regola delle fasi individua **il numero di variabili intensive o gradi di libertà** (T, P e composizione) di un sistema **che possono essere modificate senza alterare l'equilibrio tra le fasi**

La **Regola delle fasi di Gibbs** è una **relazione** tra i gradi di libertà (o VARIANZA), il numero di componenti e il numero delle fasi presenti all'equilibrio in un sistema di composizione qualunque

Indichiamo con :

P : n. delle fasi presenti

C : n. di componenti

(è il più piccolo numero di costituenti chimicamente indipendenti **attraverso cui esprimere la composizione di ogni fase**)

F : **gradi di libertà** (o varianza) : numero di variabili intensive (T,P, composizione) che possono cambiare in modo indipendente senza alterare il numero delle fasi in equilibrio .

La **REGOLA DELLE FASI** stabilisce che:

$$F = C - P + 2$$

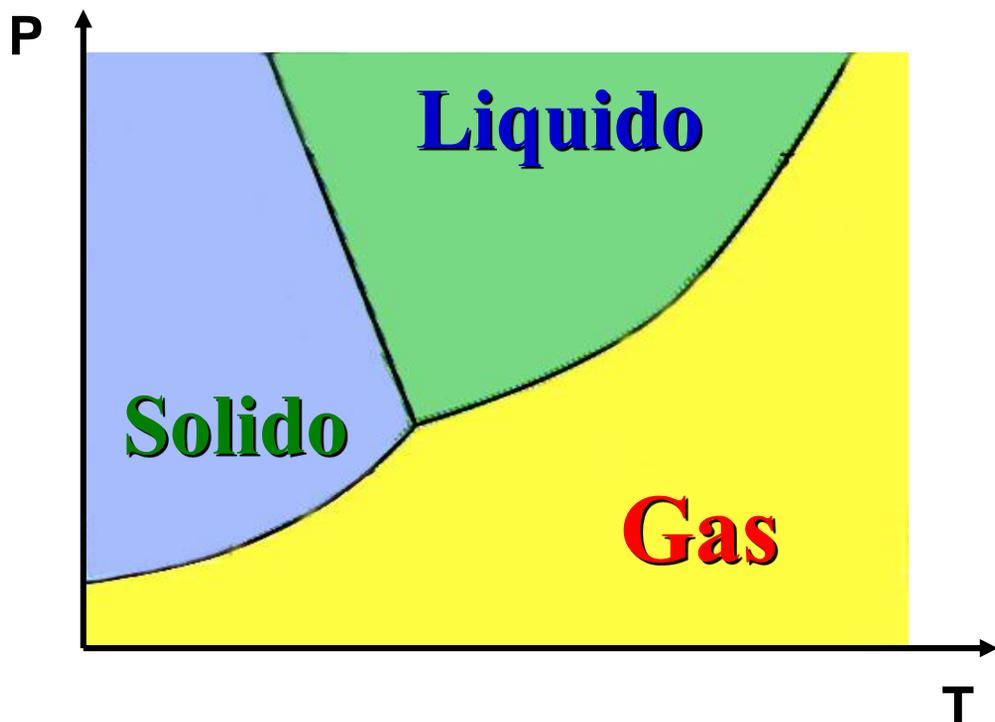
La più semplice applicazione della regola delle fasi è un sistema ad un componente

In questo caso:

$$C=1$$

$$\text{e quindi } F=3-P$$

Questo ci dice che quando il sistema è in equilibrio il numero di fasi e di gradi di libertà deve sempre essere uguale a 3



Sistemi a due componenti

$$F = C - P + 2$$

$$C = 2$$

$$\Rightarrow F = 4 - P$$

E' usuale fissare T (o P) e riportarsi ad un diagramma bidimensionale per il quale **la varianza residua F'** è

$$F' = 3 - P$$

se è presente una sola fase rimangono 2 gradi di libertà : ad es ponendo $T=\text{cost}$ i due gradi di libertà (assi del diagramma) sono P e composizione

se si pone $P=\text{cost}$ allora si costruisce un diagramma T -composizione

In ogni caso il diagramma è una mappa delle P (o delle T) e composizioni alle quali è stabile ciascuna fase

Diagrammi di fase per l'equilibrio Liquido – Vapore di una miscela di 2 liquidi volatili

Consideriamo prima il caso in cui T è
costante



Quindi studiamo il **Diagramma della P. di Vapore in funzione della composizione** (a T costante)

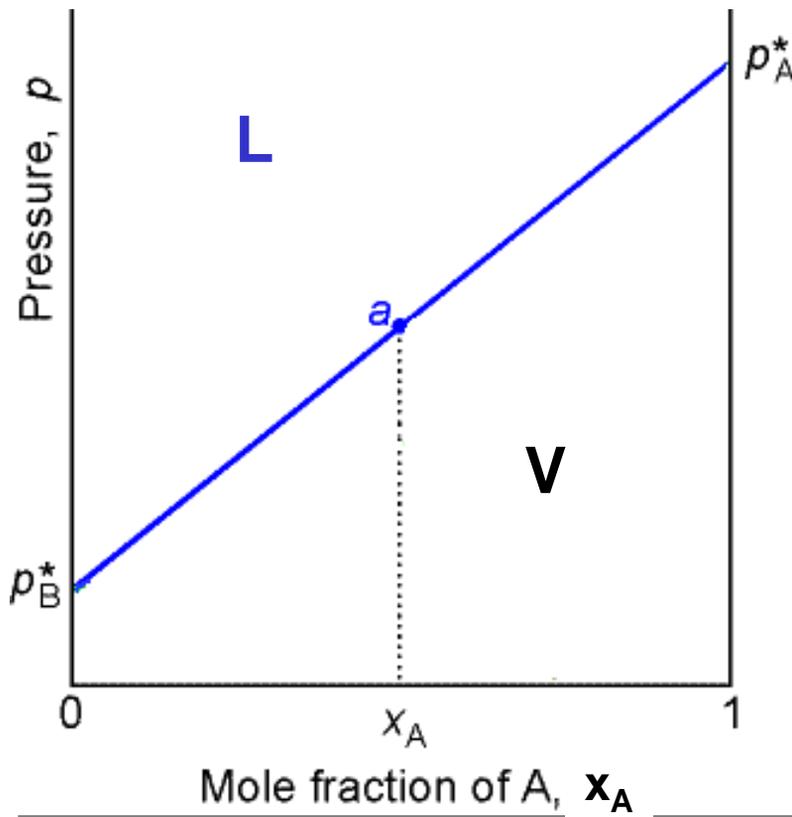
La miscela sia ideale. I due liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni.

Vale la legge di Raoult per entrambe i componenti, quindi la P totale è

$$\begin{aligned} P_{soluz} &= P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* \\ &= P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A \end{aligned}$$

$$P_{\text{soluz}} = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

A T cost. il diagramma di fase che si ottiene riportando la P. di vapore della soluzione in funzione della *composizione della fase liquida* x_A , è



- la retta rappresenta i punti di equilibrio L - V
- sopra la retta, la P_{tot} è superiore alla p. di v. saturo ed è stabile la fase liquida
- sotto la retta, P_{tot} è minore della p. di v. saturo ed è stabile la fase vapore

Liquido e vapore non hanno in genere la stessa composizione: il vapore è più ricco del componente più volatile

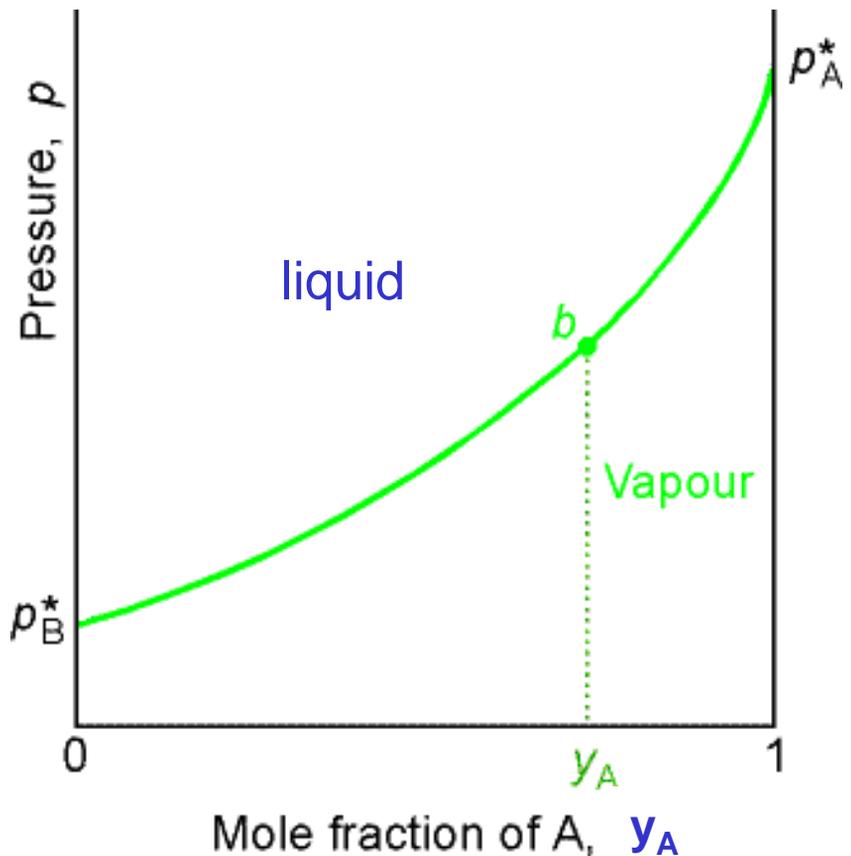
Consideriamo quindi il diagramma della P. di vapore in funzione della **composizione della fase vapore y_A**

la composizione del vapore (y_A) si può esprimere assumendo la legge di Dalton

$$y_A = P_A / P \quad y_B = P_B / P$$

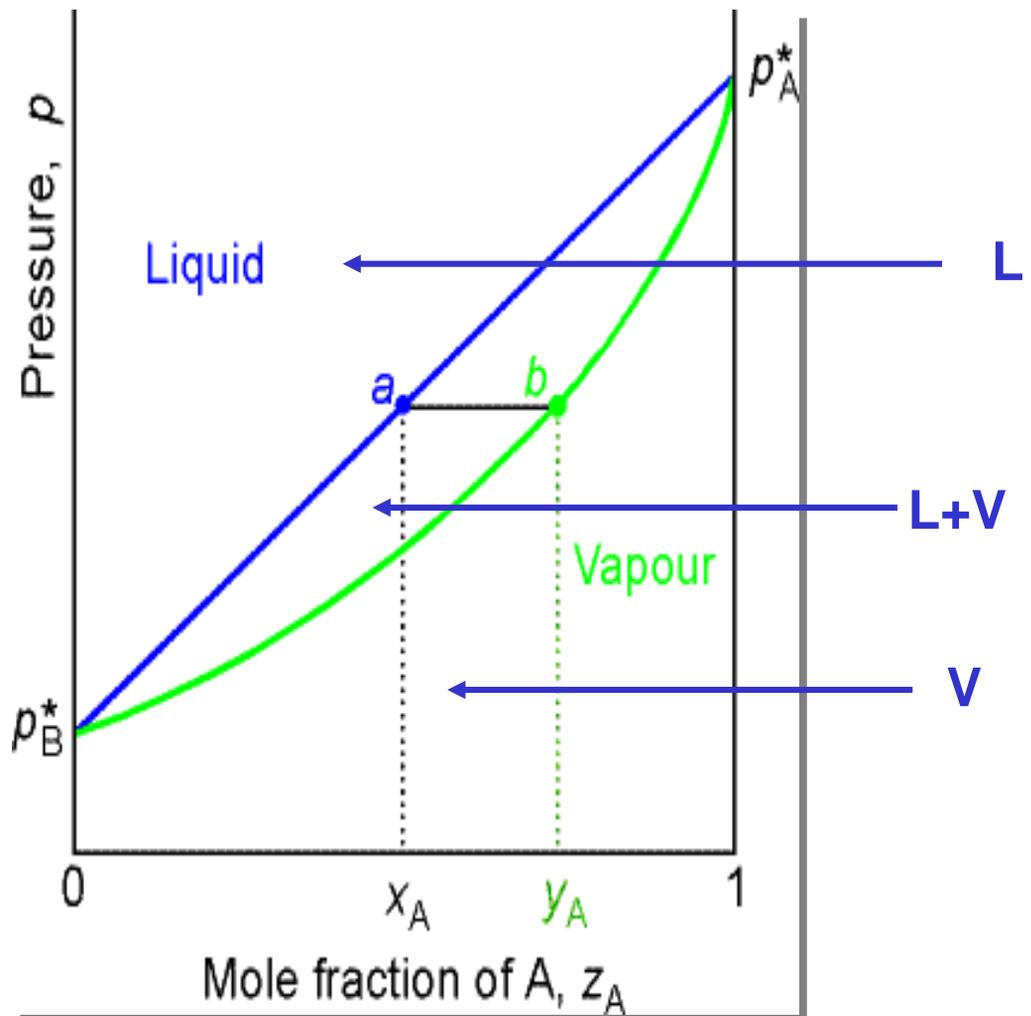
La relazione che lega la P_{tot} a y_A è

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$



Possiamo ora costruire il **diagramma della P. di v. della miscela in funzione della composizione globale** (sia liquida che vapore)

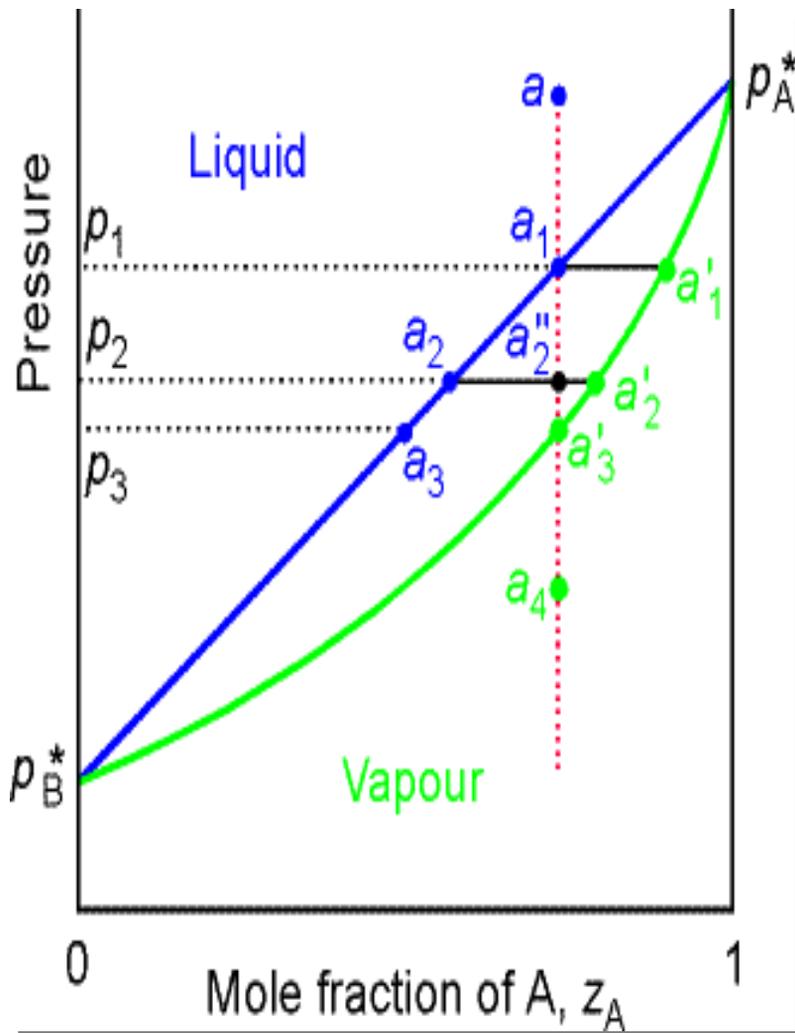
- uniamo i due diagrammi visti
- sull'asse orizzontale si riporta la composizione globale, sia del liquido che del vapore, z_A (frazione molare di A nell'intero sistema (L-V))



All'interno della "lente" sono presenti sia la fase L che la fase V: la loro composizione è x_A e y_A , rispettivamente

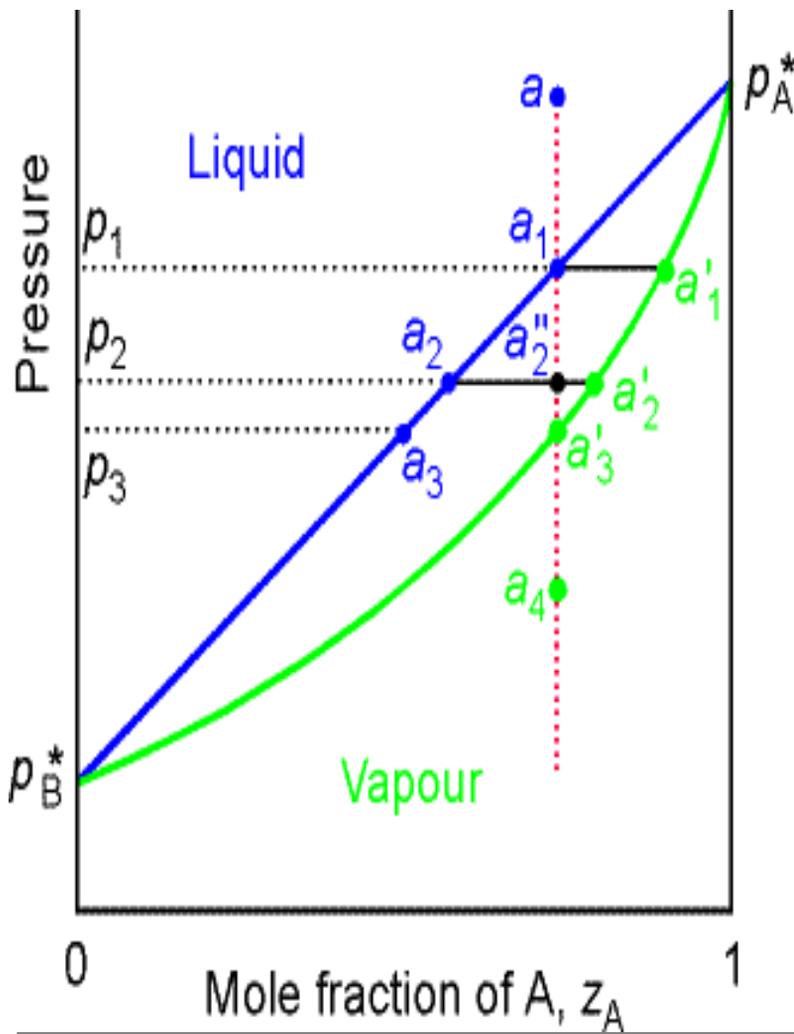
Diagramma P-composizione e distillazione

- Linea verticale a composizione costante: **isopleta**



- Nel punto **a** è presente solo il liquido.
- se diminuiamo P fino a P_1 siamo nel punto **a₁** : si ha comparsa del vapore (equilibrio L-V)
- **a₁'** è la composizione del vapore a **P₁**, **a₁** è la composizione del liquido
- il segmento orizzontale che collega **a₁** e **a₁'** è detto **corda (tie-line)**

- il vapore **a₁'** è più ricco del componente A (più volatile)



- diminuiamo la pressione a P_2 : siamo nella regione bifasica e la miscela ha composizione globale a_2'' : il vapore ha composizione a_2' , il liquido ha composizione a_2 . L e V sono in equilibrio per tutti i punti nella regione bifasica ed $F'=1$

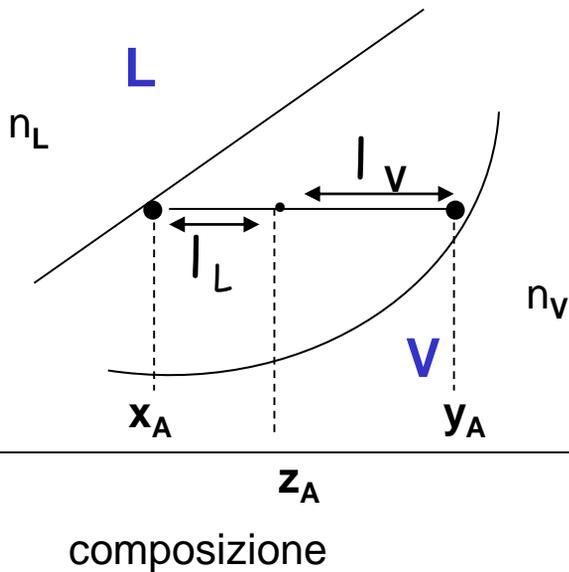
- in a_3' il liquido residuo ha composizione a_3 e il vapore ha la stessa composizione del liquido originale
- diminuendo la pressione, abbiamo solo vapore la cui composizione coincide con quella iniziale del liquido

Questo processo è chiamato DISTILLAZIONE ISOTERMA

Regola della leva

Un punto della regione bifasica del diagramma di stato indica non solo la presenza contemporanea di liquido e vapore ma rappresenta anche la **quantità relativa** delle due fasi presenti nel sistema.

Per stabilire le quantità relative di due fasi L e V presenti nella regione bifasica di un diagramma di stato si applica la **regola della leva**

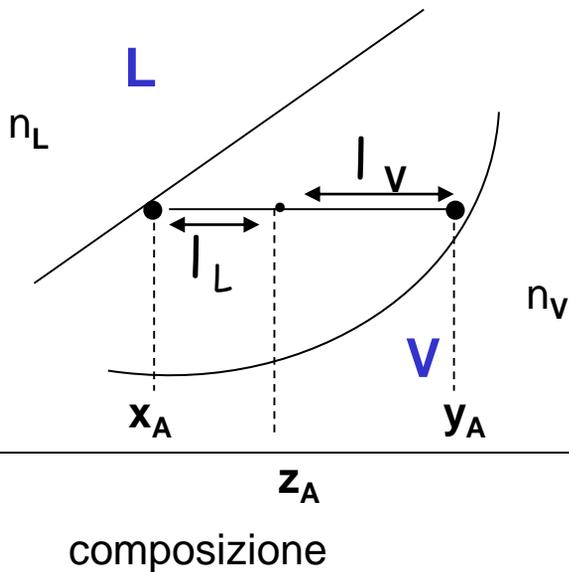


n_L : n. moli presenti nella fase liquida (A+B) (quantità di fase L);

n_V : n. moli totali presenti nella fase vapore (quantità di fase V)

z_A : frazione molare di A nell'intero sistema (L+V)

Regola della leva



$$l_L = z_A - x_A$$

$$l_V = y_A - z_A$$

$$n_A = n_L x_A + n_V y_A$$

$$\longrightarrow n_V (y_A - z_A) = n_L (z_A - y_A)$$

$$n_A = n_L z_A + n_V z_A$$

**Regola della
leva :**

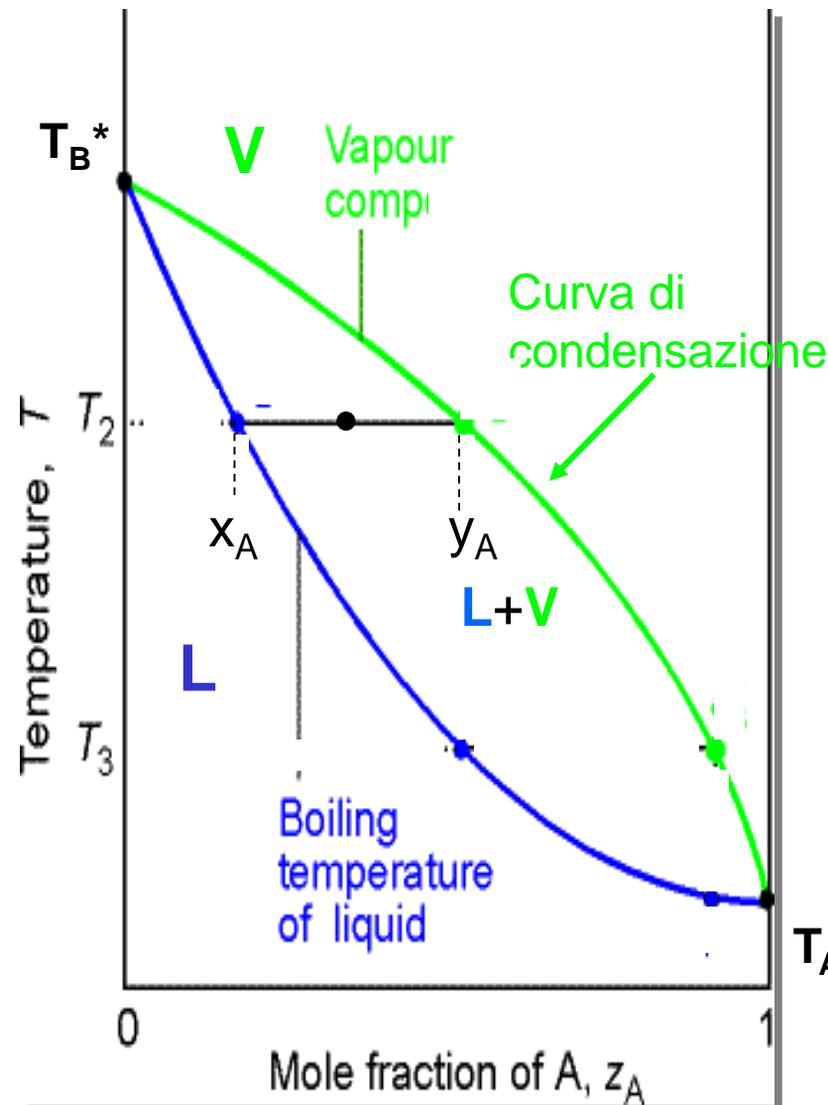
$$n_V l_V = n_L l_L$$

Il numero di moli di ogni fase è inversamente proporzionale al segmento tra il punto indicativo della composizione della fase e quello della composizione globale del sistema

Diagramma T – composizione per una miscela ideale di due liquidi volatili

In questo caso si considera P costante e si studia l'andamento di T con la composizione

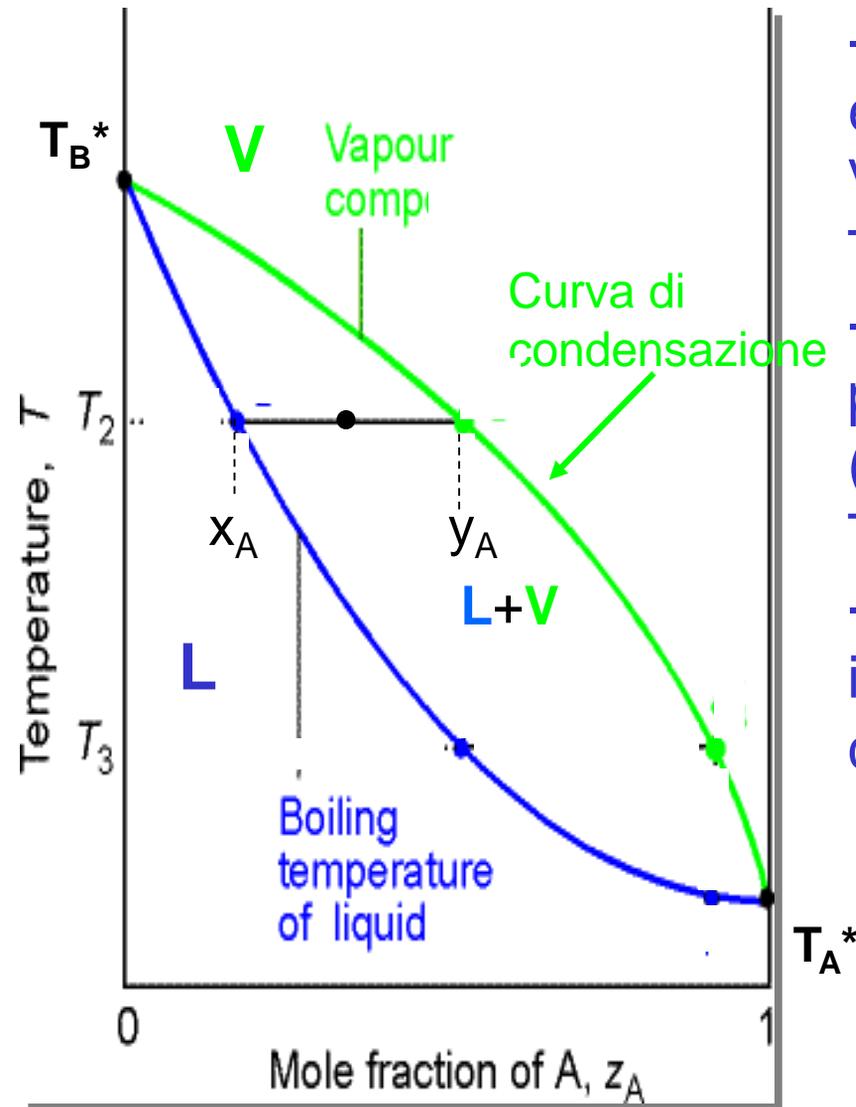
Riportando T della miscela in funzione della composizione si ottiene il diagramma di stato T-composizione. Le curve di confine mostrano la composizione delle fasi in equilibrio alle varie T di ebollizione della miscela



- Al variare della composizione della miscela la T di ebollizione varia.

- I due valori limite della T sono le T di ebollizione dei liquidi puri T_A^* e T_B^*

T_A^* è la T di ebollizione del liquido più volatile (P_A^* maggiore)



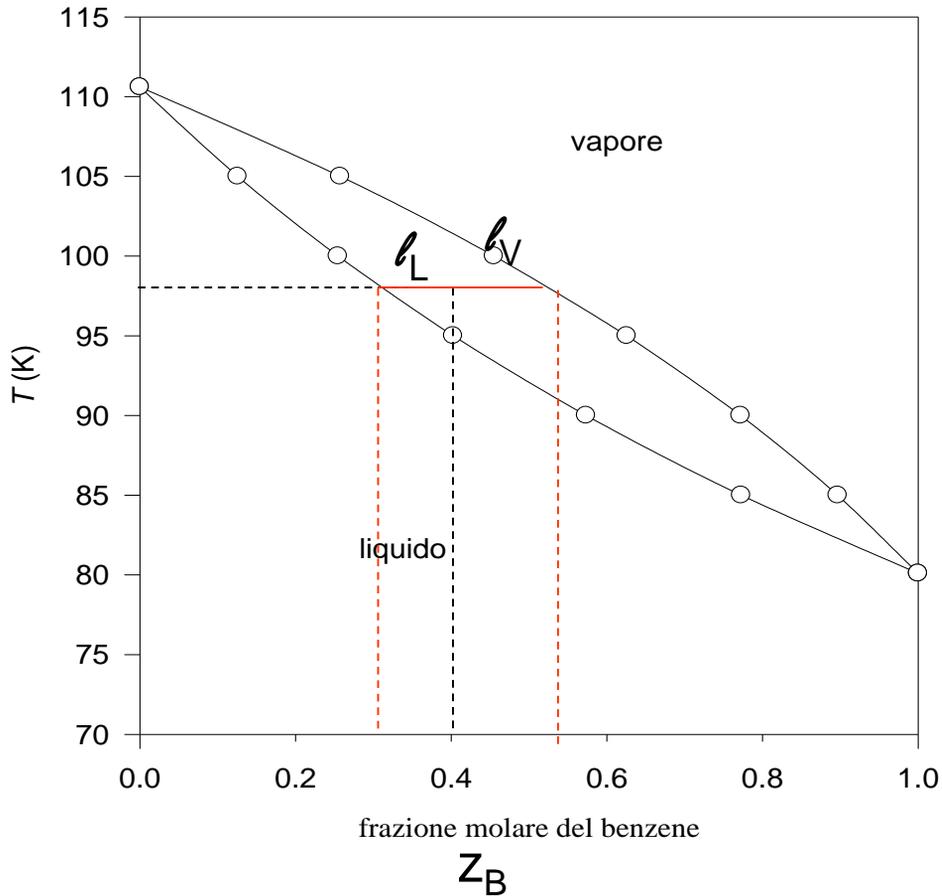
- Sopra la linea verde è presente solo fase V (più stabile ad alte T)
- Sotto la linea blu è presente solo fase L (più stabile a basse T)
- Nella regione intermedia (lente) c'è coesistenza L - V

La curva inferiore rappresenta la variazione della T_b della miscela al variare della composizione della miscela liquida

La curva superiore rappresenta la composizione della fase vapore in equilibrio con la miscela liquida che bolle ad una certa T_b

Esempio di applicazione della regola della leva

Diagramma di fase temperatura-composizione per la miscela benzene-toluene



$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{l_L}{l_V}$$

n_V = n. moli totali fase vapore

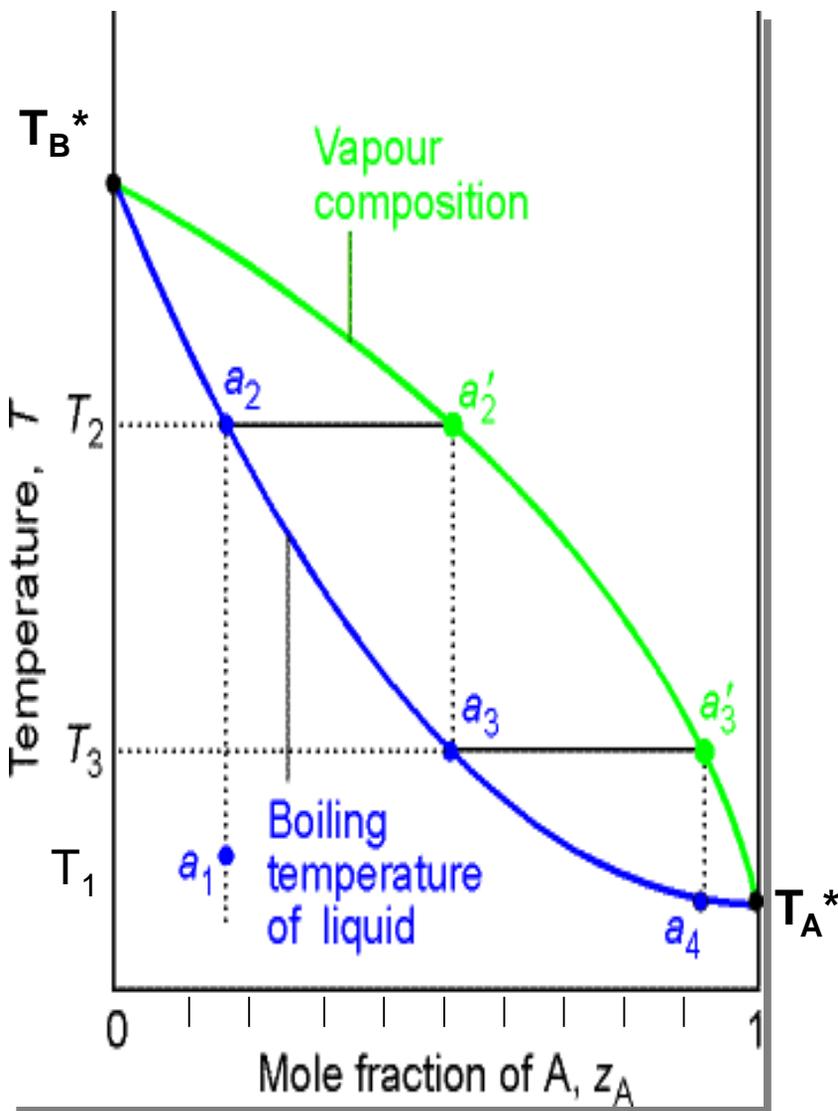
n_L = n. moli totali fase liquida

Processo di distillazione

E' un processo di separazione di due (o piu') sostanze presenti in una miscela sfruttando la loro diversa volatilità

- Il processo di **distillazione** sfrutta il fatto che componente più volatile di una soluzione è presente in proporzioni maggiori nel vapore che nella soluzione
- Condensando il vapore sottratto al sistema si ottiene dunque una soluzione a diversa composizione, che è via via, ripetendo la procedura, più ricca del componente più volatile.
- Per l'interpretazione di questo tipo di processi si impiegano i diagrammi *T-composizione*, a pressione costante (di solito 1 atm)

Distillazione di due liquidi volatili



- Nel punto a_1 è presente solo liquido; riscaldando la temperatura aumenta
- a T_2 la miscela bolle e il vapore che si forma ha composizione a'_2 , il liquido ha composizione a_2 . Questo vapore è più ricco del componente A.
- si preleva questo vapore che condenserà in un liquido che bollirà alla temp. T_3

- il liquido a composizione a_3 bolle e ottengo vapore a composizione a'_3 (ancora più ricco in A)
- si può reiterare il ciclo fino a quando si ottiene un vapore contenente A (quasi) puro (che condensato bollirà alla temperatura T_A^*), mentre B puro rimane nel liquido.

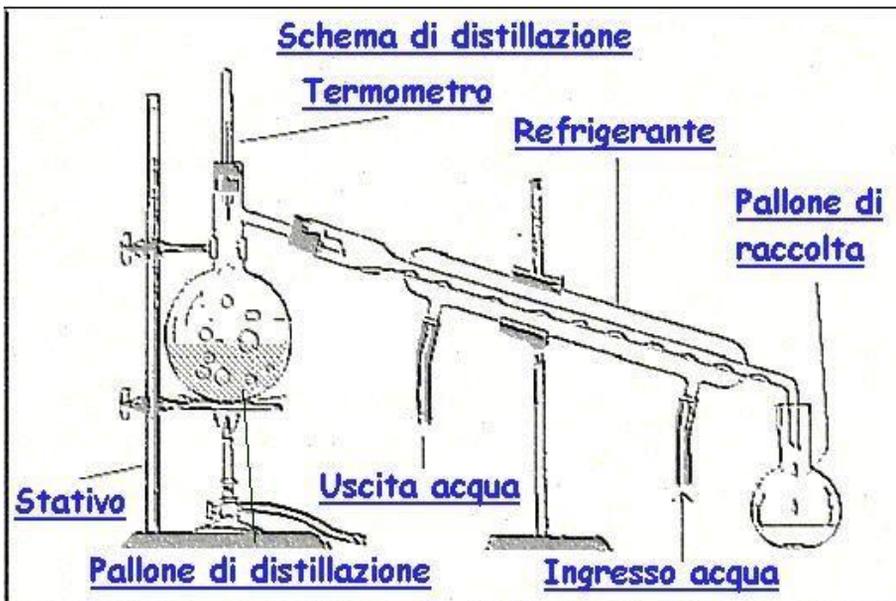
Distillazione semplice :

il vapore viene raccolto e condensato. Il potere separatore è basso.

Questo metodo è utilizzabile per:

- **separare un liquido volatile da un soluto non volatile**
- (eventualmente) separare due liquidi volatili con punti di ebollizione molto diversi (almeno 25 gradi)

Schema di apparato per la distillazione semplice



- la soluzione nel pallone viene portata all'ebollizione
- le molecole di vapore urtando contro le pareti del refrigerante condensano

- il liquido assume la forma di gocce che possono essere raccolte in un apposito recipiente

L' allontanamento di A puro dalla soluzione può continuare fino a che c'è liquido nel pallone di distillaz. Qui la temperatura aumenta durante la distillazione perché la soluzione diventa sempre più concentrata nel soluto non volatile : per mantenere l'ebollizione, la temperatura deve aumentare (innalzamento ebullioscopio).

Distillazione frazionata per la separazione di due liquidi volatili

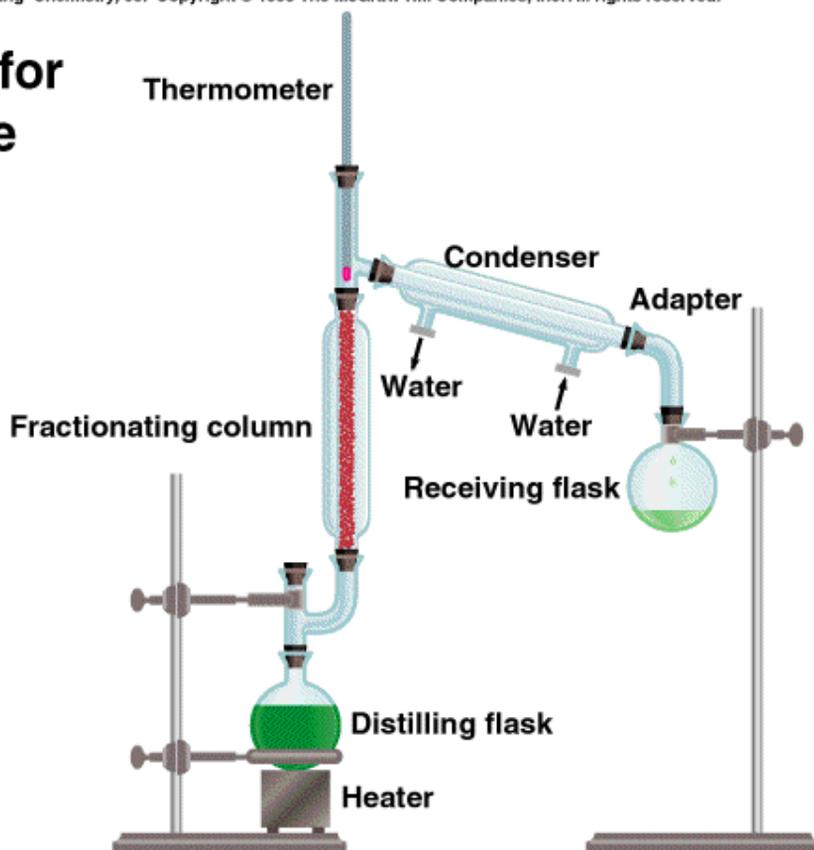
In questo tipo di distillazione è presente una **colonna (colonna di frazionamento)** formata da un tubo di vetro, lavorato in modo particolare per aumentare la superficie di contatto con i vapori provenienti dalla caldaia.

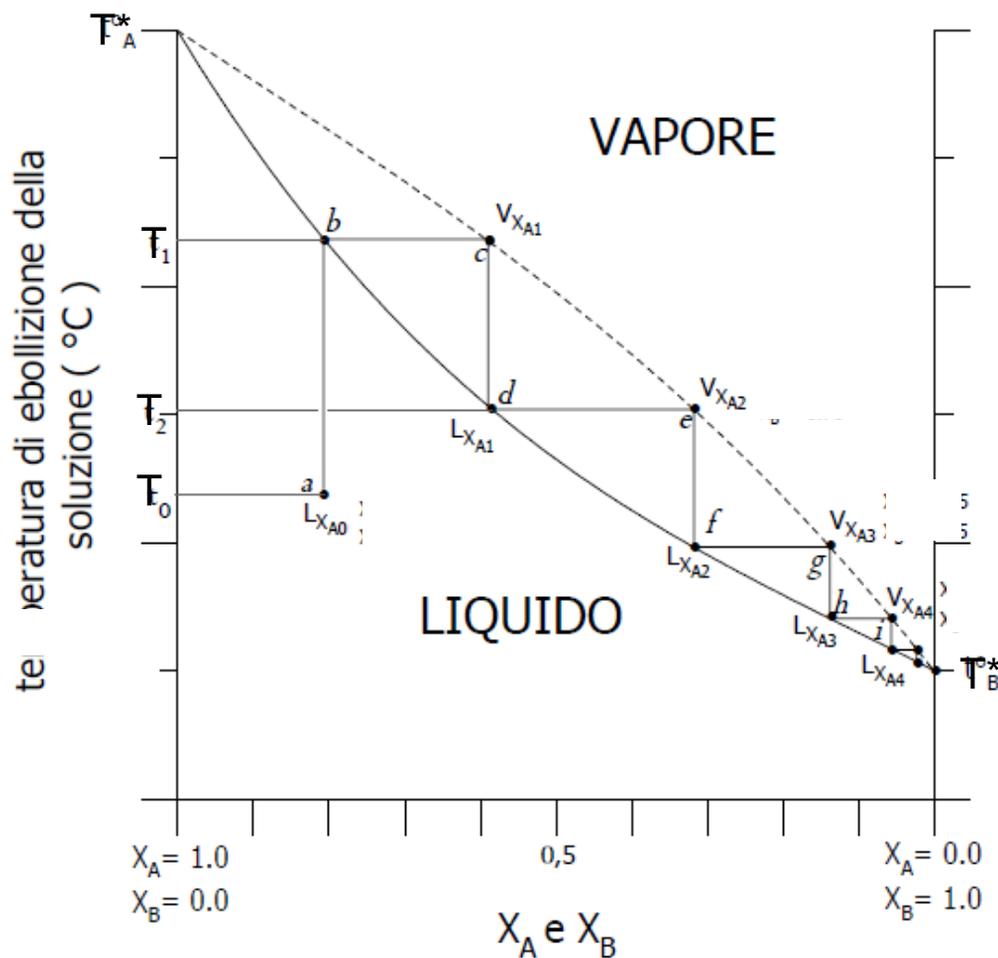
Nella colonna avvengono una serie di condensazioni sulla superficie fredda ed evaporazioni ad opera dei vapori caldi provenienti dal pallone di distillazione : si instaurano equilibri multipli liquido/vapore che aumentano l'efficienza del processo di distillazione. Il processo equivale ad una serie di cicli di vaporizzazione- condensazione.

Ogni ciclo arricchisce il vapore del composto più volatile, mentre quello meno volatile tenderà a ritornare nel pallone di distillazione.

Raymond Chang *Chemistry, 6e.* Copyright © 1998 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Apparatus for Small-Scale Fractional Distillation





- la miscela viene riscaldata: quando la sua temperatura è uguale a T_1 , la miscela comincia a bollire : si forma del vapore in equilibrio con la fase liquida
- Le molecole del vapore salgono nella colonna di frazionamento, più fredda, e il vapore può condensare formando un liquido della sua stessa composizione $L_{X_{A1}}$.
- Il liquido così formato viene tenuto alla temperatura di ebollizione (T_2) dalle molecole di altro vapore che, salendo dalle parti basse e calde della colonna gli cedono gran parte della loro energia e lo riscaldano.
- La composizione del vapore in equilibrio con il liquido alla temperatura T_2 è X_{A2} (punto **e**).

.....

- il processo di condensazione ed ebollizione continua finché alla sommità della colonna il vapore è costituito da B puro che, come indica il termometro, bolle alla temperatura T_B^* .
- Il vapore B che arriva sulla sommità della colonna viene a contatto con il refrigerante e condensa : si forma liquido puro (B) che viene raccolto

Man mano che il componente B viene allontanato dalla soluzione che bolle nel pallone di distillazione, questa si concentra in liquido A che bolle a T più alta : la T di ebollizione aumenta (secondo l'andamento della curva inferiore del diagramma di fase, da T_1 a T_A^*)

Diagrammi di fase L-V per miscele binarie non ideali

Molte miscele liquide presentano diagrammi T-composizione con deviazioni dall'idealità.

Queste deviazioni compromettono il processo di distillazione (separazione di A da B).

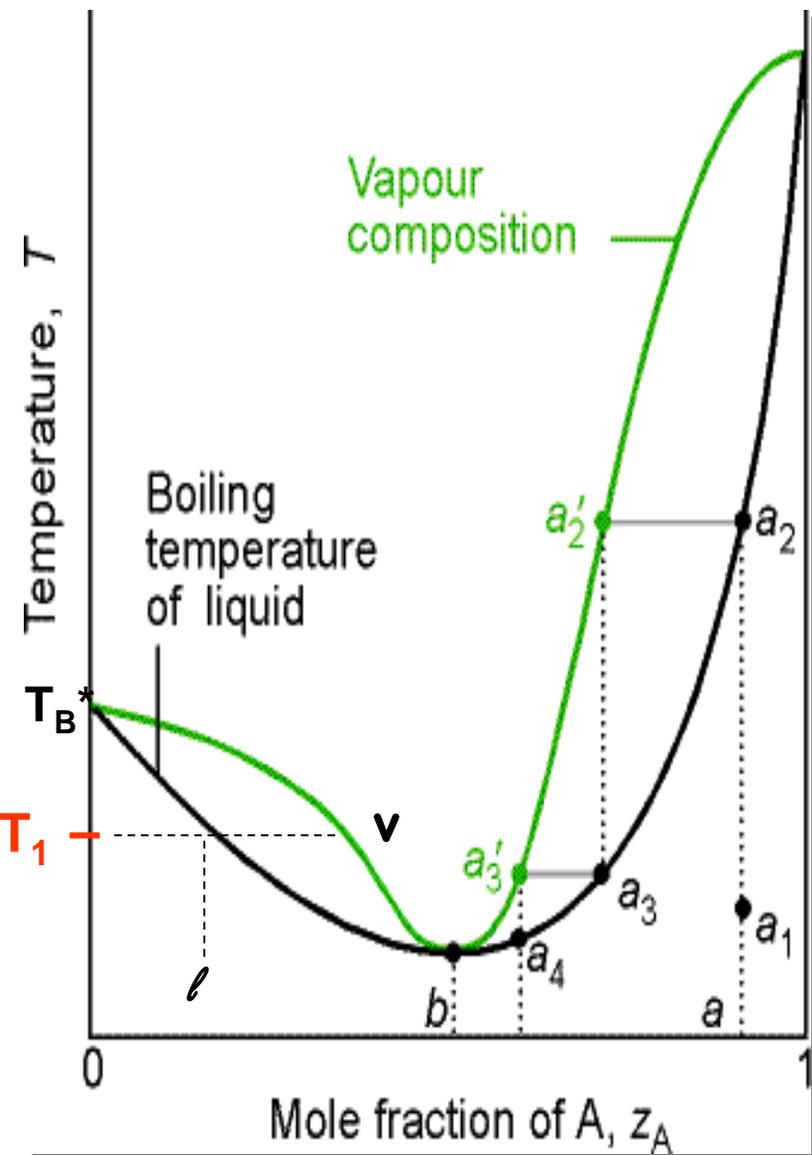
Si manifestano con la comparsa di minimi o massimi nella temperatura di ebollizione della miscela

Le deviazioni dall'idealità sono strettamente connesse alle interazioni tra le molecole A e B (deviazioni positive o negative dalla legge di Raoult)

Queste miscele sono dette MISCELE AZEOTROPICHE

➤ **AZEOTROPO DI MINIMO** : è presente un valore minimo nella T di ebollizione (alla composizione b)

Il punto di ebollizione della miscela **alla composizione b (miscela azeotropica)** è minore di quello dei liquidi puri



T_A^*

- a sinistra di b il **liquido residuo** tende a **B puro**, il vapore tende alla composizione della miscela azeotropica

– T_2

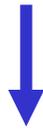
- a destra di b il **liquido residuo** tende ad **A puro**

In b L e V hanno la stessa composizione

Nella colonna di frazionamento il vapore in testa alla colonna è la miscela azeotropica

Es. : etanolo/benzene ; etanolo/ H_2O

L'azeotropo di minimo si osserva nelle miscele che presentano **deviazioni positive** dalla legge di Raoult



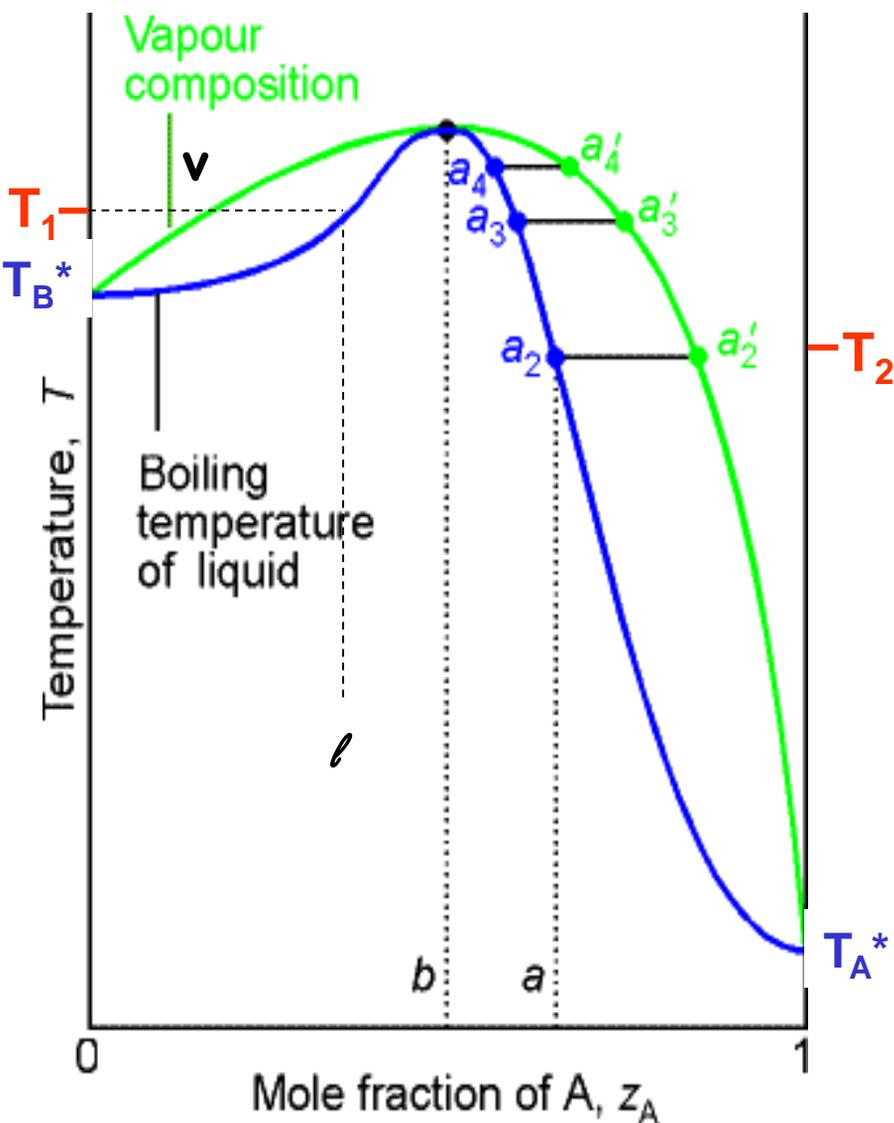
la fase liquida della miscela è meno stabile di quella dei componenti puri e bolle ad una T minore di quella dei componenti puri

Miscele azeotropiche con minimo nel punto di ebollizione

Componente A	Componente B	T_b miscela azeotropica	% p/p di A in miscela
Acqua, 100.0 °C	Alcool etilico, 78.3 °C	78.15 °C	4.4
Acqua, 100.0 °C	Alcool isopropilico, 82.4 °C	80.4 °C	12.1
Alcool metilico, 64.7 °C	Ioduro di metile, 44.5 °C	39.0 °C	7.2
Alcool etilico, 78.3 °C	Acetato d'etile, 77.2 °C	71.8 °C	31
Acqua, 100.0 °C	Acido butirrico, 163.5 °C	99.4 °C	18.4
Alcool etilico, 78.3 °C	Benzene, 80.2 °C	68.2 °C	32.4
Acido acetico, 118.5 °C	Toluene, 110.6 °C	105.4 °C	28

➤ **AZEOTROPO DI MASSIMO** : è presente un valore massimo della T di ebollizione

Il punto di ebollizione della miscela azeotropica (composizione b) è maggiore di quello dei liquidi puri



- Una volta raggiunta la composizione azeotropica (b), non è più possibile proseguire nella separazione per semplice distillazione. In b il vapore e il liquido hanno la stessa composizione

- La miscela azeotropica bolle senza variazione di composizione (come se fosse un liquido puro)

In b L e V hanno la stessa composizione

Es: HCl-H₂O
acetone/cloroformio

L'azeotropo di massimo si osserva nelle miscele che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult



la fase liquida della miscela è più stabile di quella dei componenti puri

Miscela azeotropiche con massimo nel punto di ebollizione

Componente A	Componente B	T_b miscela azeotropica	% p/p di B in miscela
Acqua, 100.0 °C	Acido formico, 100.8 °C	107.1 °C	77.5
Acqua, 100.0 °C	Acido cloridrico, -84.0 °C	108.6 °C	20.2
Acqua, 100.0 °C	Acido solforico, 290 °C	338 °C	98.3
Acetone, 56.4 °C	Cloroformio, 61.2 °C	64.7 °C	80
Fenolo, 181.5 °C	Anilina, 184.4 °C	186.2 °C	58

In generale : la distillazione di un sistema con azeotropo porta ad un componente puro e alla miscela azeotropica

Diagrammi di stato Solido – Liquido di sistemi binari

Utili per individuare le regioni T-composizione dove **S e L possono coesistere**

Generalmente un sistema in cui sono presenti fase L e fase S viene detto **sistema condensato**

Nello studio degli equilibri S-L di solito non si considera la fase vapore (effetto della P considerato trascurabile). La P costante è la P atmosferica

$$F = 4 - P$$

$$F' = 3 - P \quad \leftarrow \quad \text{generalmente si fissa } P_{\text{cost}} = 1 \text{ atm}$$

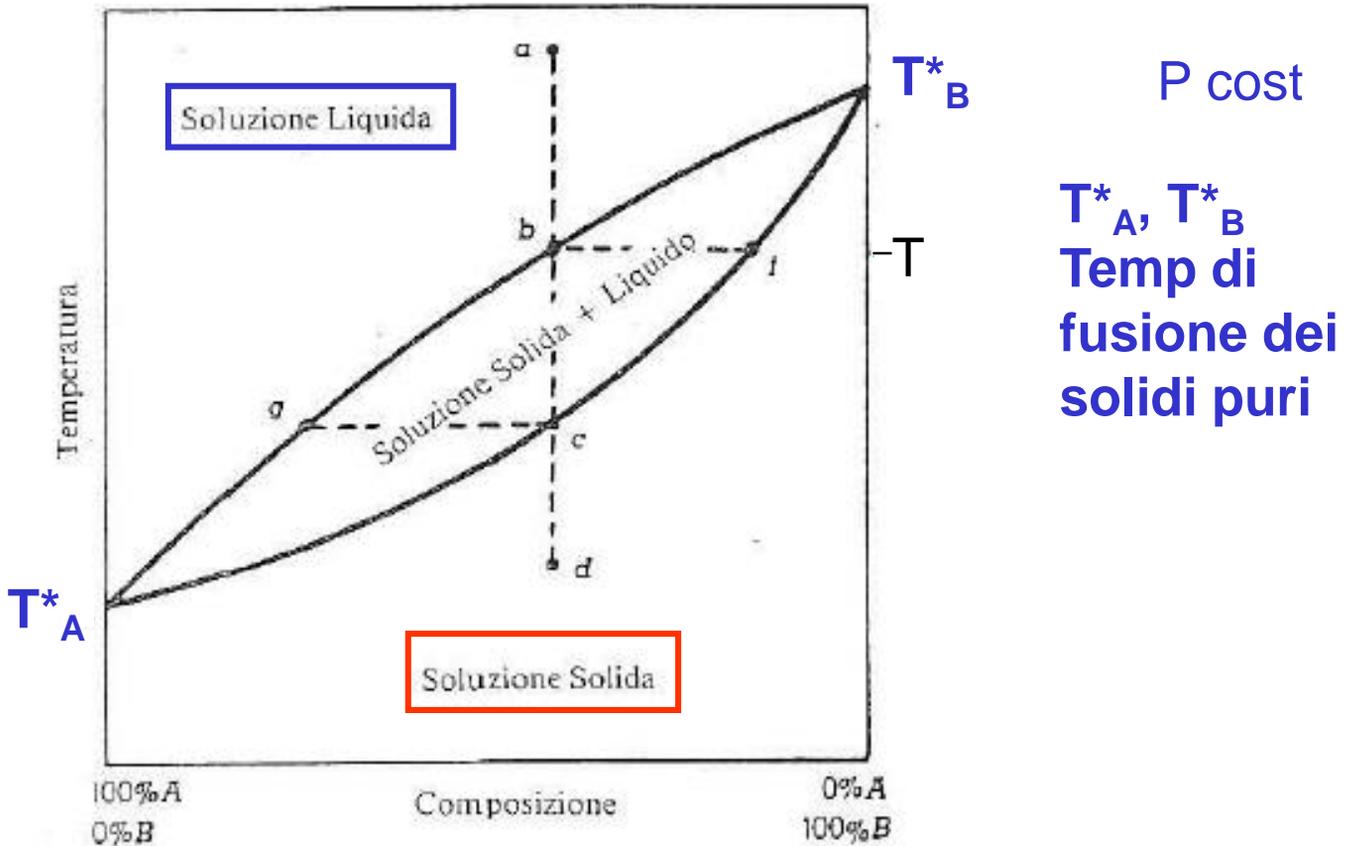
Gli equilibri S-L sono molto numerosi e di varia complessità.

Considereremo solo i casi più semplici

1. I 2 componenti A e B sono completamente miscibili nella fase solida e nella fase liquida (soluzioni solide)

Se una miscela L di A e B è raffreddata (punto a), ad una certa T (Temp. di gelo) il solido comincerà a separarsi (punto b). Il valore del punto di gelo dipende dalla composizione della miscela liquida e varia con continuità

Il diagramma che si ottiene è costituito da due curve



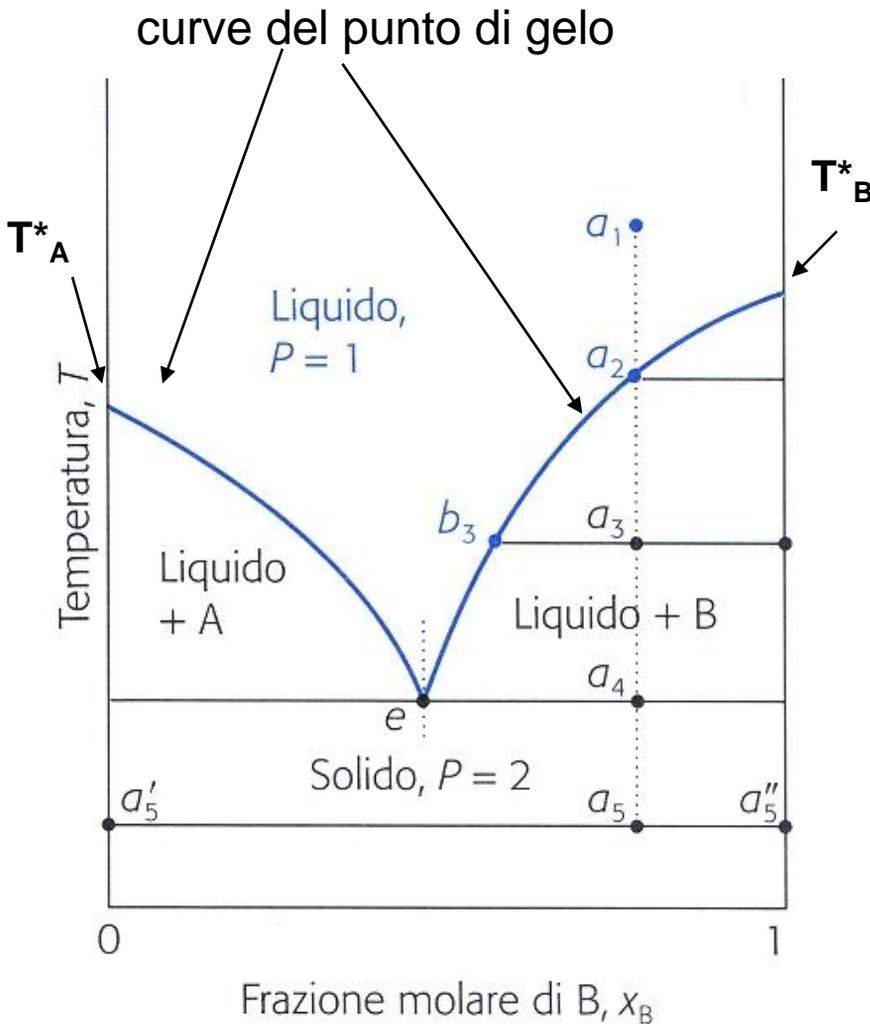
La curva superiore rappresenta le T del punto di gelo
La curva inferiore rappresenta le T del punto di fusione
Le T di gelo e di fusione variano in modo regolare con la composizione

Es. : leghe metalliche [Cu - Ni ; Au - Pt]

2-naftolo - naftalene (composti organici non polari)

2. I due componenti **A e B** sono **immiscibili nella fase solida** e **miscibili nella fase liquida**

Se una miscela liquida di 2 componenti A e B simili viene raffreddata ad una certa T fase solida comincerà a separarsi dalla fase liquida



La T di gelo dipenderà dalla composizione della miscela liquida

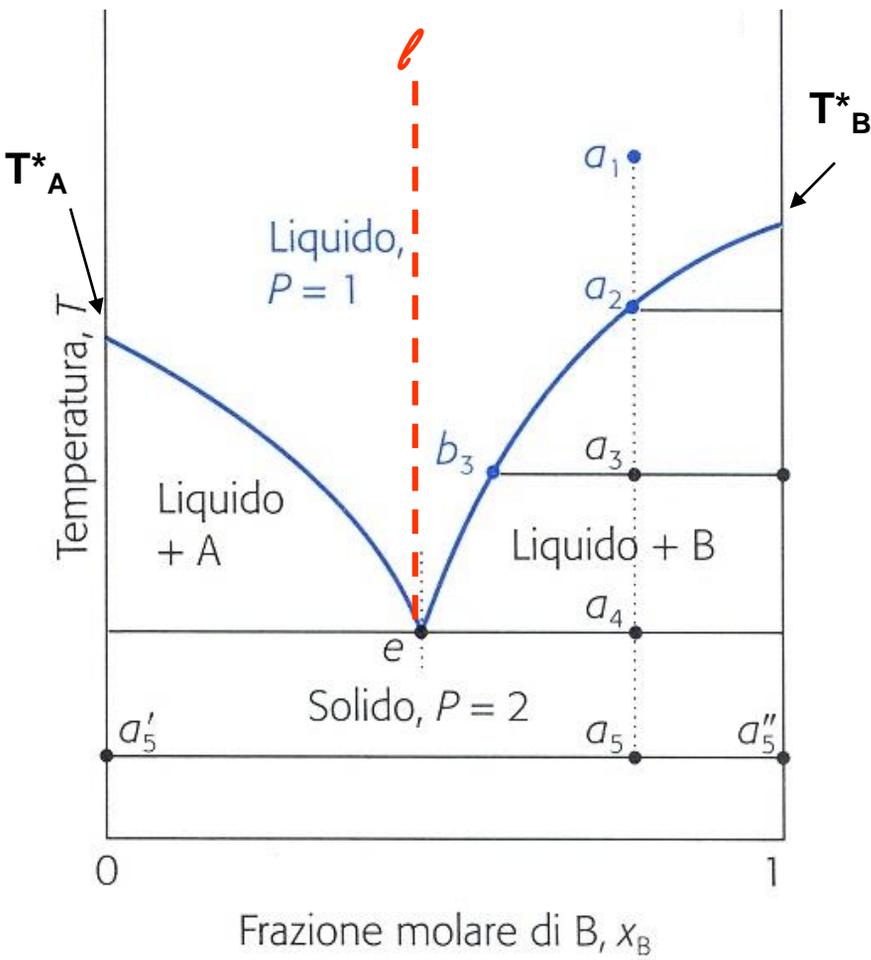
curva $T^*_A - e$:
abbassamento del punto di gelo di A per aggiunta di B

curva $T^*_B - e$:
abbassamento del punto di gelo di B per aggiunta di A

punto e : eutettico.

entrambi i solidi sono in equilibrio con la fase liquida : $F'=0$

Al di sotto della T del punto eutettico non può esistere fase liquida



Considero un sistema rappresentato dalla linea a_1 - a_5 :

- a_1 : liquido
 - a_2 : comincia a separarsi B puro
 - a_3 : siamo nella regione bifasica : la composizione del liquido è b_3 , quella del solido è B puro.
 - a_4 : comincia a precipitare anche A.
- T è la Temp dell'eutettico e resta costante fino a che tutto A e tutto B sono precipitati

- quando tutta la miscela è solidificata T può cominciare a scendere; in a_5 sono presenti due fasi solide

- la miscela eutettica è dotata del punto di fusione più basso. T_e è la minima temp. alla quale può esistere la miscela liquida
- le miscele a destra rispetto all'eutettico si raffreddano depositando B, quelle a sinistra depositando A

Es. : Bi/Cd ; KCl/AgCl

Analisi termica

Serve a costruire sperimentalmente i diagrammi S-L e a determinare la posizione del punto eutettico.

Una serie di miscele liquide a composizione nota sono fatte raffreddare lentamente e la T viene riportata in funzione del tempo in modo da **ottenere per ogni miscela una curva di raffreddamento**

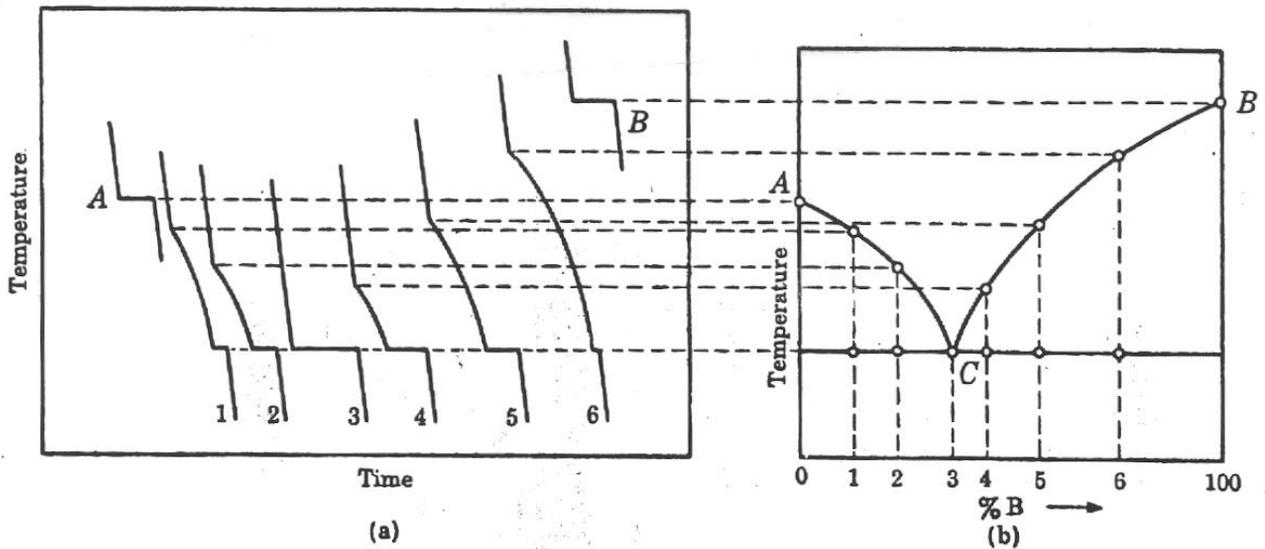


FIG. 41.3. Construction of phase diagram by thermal analysis, (a) cooling curves of pure A, B and mixtures of composition 1-6, (b) phase diagram

Si osservano essenzialmente due break nella T:

1° break : punto di gelo a quella composizione
la T del pto di gelo viene riportata in funzione della composizione e genera i punti connessi dalle linee AC e BC

2° break : punto eutettico : la T è la stessa a tutte le composizioni

Identificazione del farmaco mediante eutettici

Le temperature eutettiche di sostanze, aventi lo stesso punto di fusione, in miscela con vari altri componenti sono, di regola, differenti.

Spesso utilizzate come sostanze da saggio: **benzanilide** (pf 163 °C), **fenacetina** (pf 134.5 °C), **salofene** (pf 191 °C)

Temperature eutettiche di farmaci con benzanilide

Composto	Punto di fusione (°C)	Temperatura eutettica (°C)
Allobarbitale	173	144
Ergotamina	172-174	135
Imipramina cloridrato	172-174	109