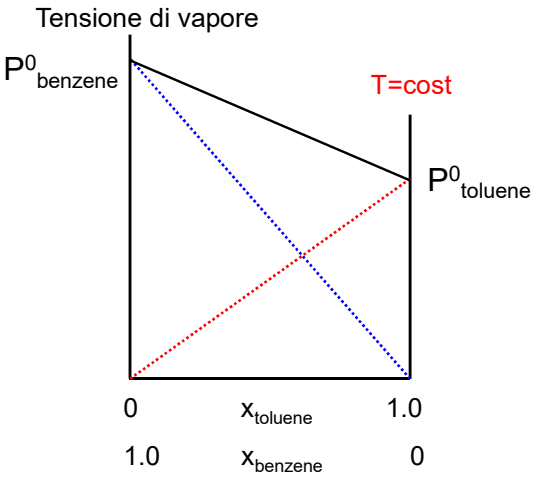
Soluzioni di due componenti volatili

Se si mescolano due liquidi volatili per formare una soluzione, e non vi è sviluppo di calore, la soluzione è ideale ed entrambi i componenti seguono la legge di Raoult nell'intero intervallo di concentrazioni.

$P_1 = x_1 P_1^0$ e $P_2 = x_2 P_2^0$

La pressione di vapore della soluzione è semplicemente la somma delle pressioni parziali dei due componenti volatili (legge di Dalton).

$P_T = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0$



Soluzioni di due componenti volatili: esempio

Si consideri una miscela binaria di benzene (a 20°C P_1^0 = 75 mmHg) e toluene (a 20 °C P_2^0 = 22 mmHg). La frazione molare di benzene in fase liquida è $x_{1,liq}$ = 0.33. Calcolare la tensione di vapore della soluzione e la composizione della fase vapore:

$P_1 = x_{1,liq} P_1^0 = 0.33 \cdot 75 = 25$ mmHg

$P_2 = x_{2,liq} P_2^0 = (1 - x_{1,liq}) P_2^0 = (1-0.33) \cdot 22 = 15$ mmHg

$P_T = P_1 + P_2 = 25 + 15 = 40$ mmHg

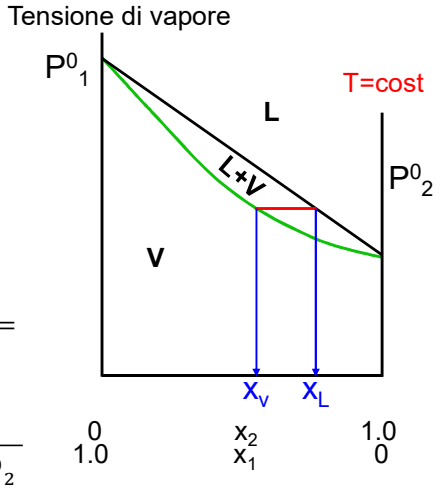
In fase vapore per la legge di Dalton $P_1 = x_{1,vap} P_T$

$x_{1,vap} = P_1 / P_T = 25/40 = 0.63$ e $x_{2,vap} = P_2 / P_T = 15/40 = 0.37$

Il vapore contiene benzene in misura doppia del liquido.

Soluzioni di due componenti volatili:

Quando una soluzione ideale è in equilibrio con il suo vapore, il vapore è sempre più ricco del liquido nel componente più volatile presente in soluzione.

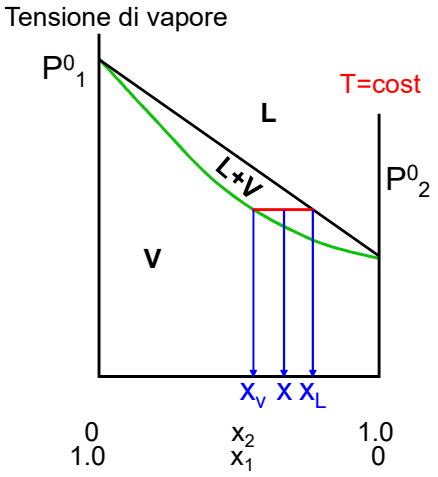


$$x_1\ (V) = \frac{x_1\ (L)P^0{}_1}{x_1\ (L)P^0{}_1\ + x_2\ (L)P^0{}_2} =$$

$$= \frac{x_1\ (l)P^0{}_1\ (l)}{x_1\ (L)P^0{}_1\ + \left(1 - x_1\ (L)\right)P^0{}_2}$$

Soluzioni di due componenti volatili:

Ad una stessa pressione, al variare della composizione globale, cambierà il numero di moli presenti nelle due fasi L e V, non la loro composizione.



$$\frac{n(L)}{n(V)} = \frac{x_1\ - x_1\ (V)}{x_1\ (L) - x_1}$$

Regola della leva

Soluzioni di due componenti volatili:

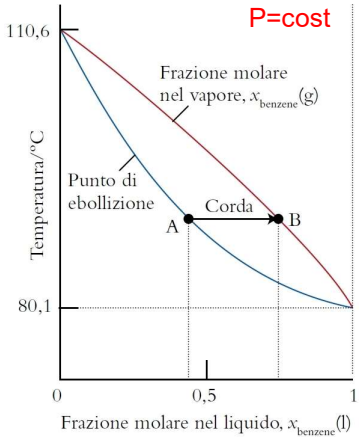


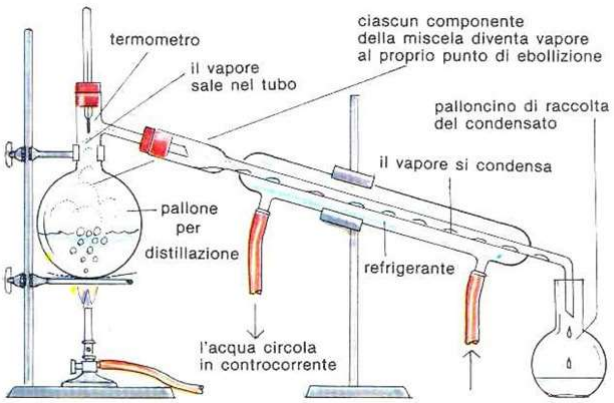
Figura 5C.5 Un diagramma temperatura-composizione più elaborato per il miscuglio di benzene e toluene. La curva inferiore (in blu) mostra la variazione del punto di ebollizione della miscela in funzione della composizione. Corde orizzontali, collegate alla curva superiore (in rosso), mostrano la composizione del vapore in equilibrio con il liquido a ciascun punto di ebollizione. Quindi, per esempio, il punto B denota la composizione del vapore per il miscuglio che bolle nel punto A.

Se si va a condensare completamente il vapore, si ottiene un liquido di composizione diversa.

DISTILLAZIONE

Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE SEMPLICE



Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE SEMPLICE

Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

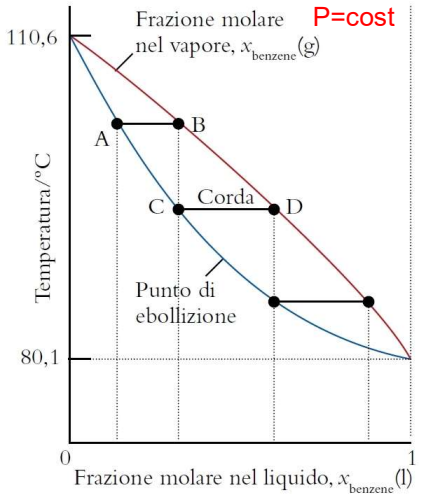


Figura 5C.6 Alcuni stadi della distillazione frazionata di una miscela di due liquidi volatili (benzene e toluene). Il miscuglio originale bolle in A e il suo vapore ha la composizione B. Dopo la condensazione del vapore, il liquido risultante bollirà in C, dando un vapore di composizione D, e così via.

Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

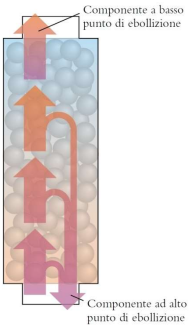
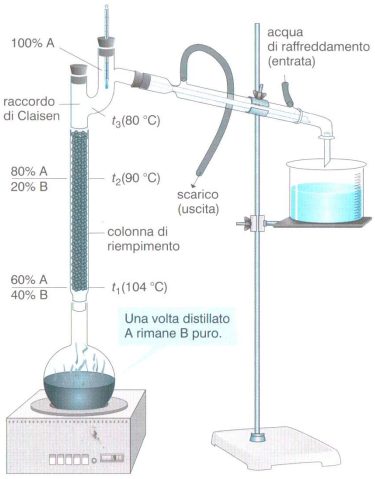


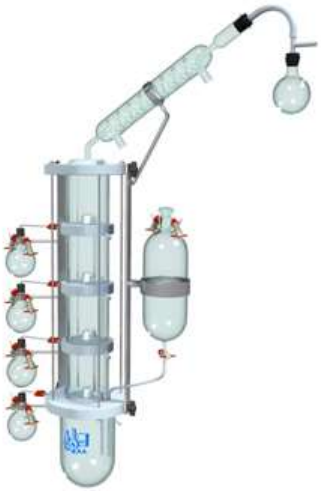
Figura 5C.7 Illustrazione schematica della distillazione frazionata. La temperatura della colonna di frazionamento diminuisce via via che si sale lungo la colonna. Le condensazioni e i ritorni in ebollizione illustrati nella Figura 5C.6 si verificano ad altezza crescente. Il componente meno volatile rientra nella caldaia sottostante la colonna di frazionamento, quello più volatile fuoriesce dalla cima per essere condensato e raccolto.



Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

DISTILLAZIONE FRAZIONATA
IDROCARBURI



Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

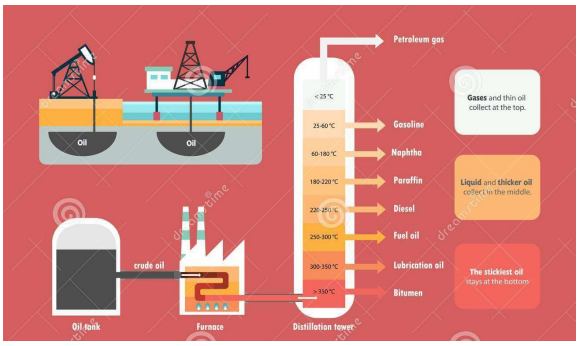
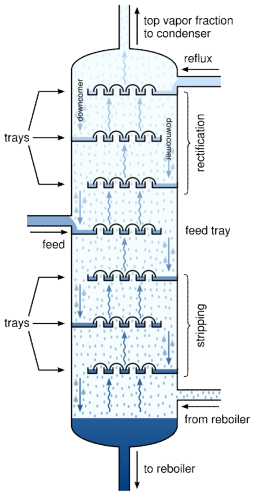


Figura 5C.8 L'altezza di questa colonna di frazionamento in una raffineria aiuta a ottenere una buona separazione dei componenti del petrolio. (© Pablo Paul/Alamy.)

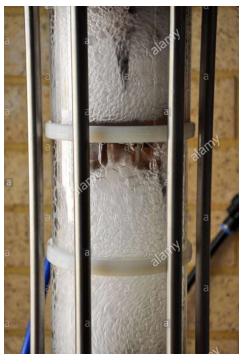
Soluzioni di due componenti volatili:

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

Colonna a piatti

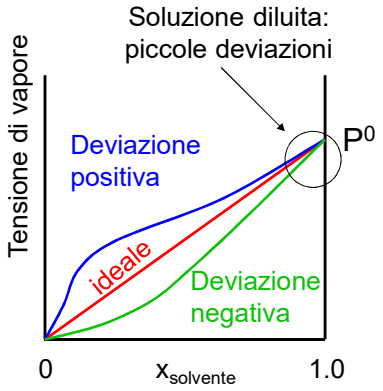


Piatti di distillazione



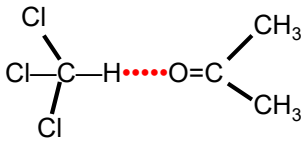
Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

Una soluzione non ideale può deviare dalla legge di Raoult in modo positivo o negativo. Una deviazione in senso positivo indica che le interazioni tra molecole di soluto e molecole di solvente sono piuttosto deboli, e inferiori a quelle tra molecole di solvente e molecole di solvente. La presenza del soluto porta all'indebolimento delle interazioni tra le molecole del sovente e quindi ad una maggiore evaporazione. Una deviazione negativa indica forti interazioni tra molecole di soluto e solvente, maggiori rispetto a quelle solvente-solvente, e quindi porta ad una minore evaporazione.

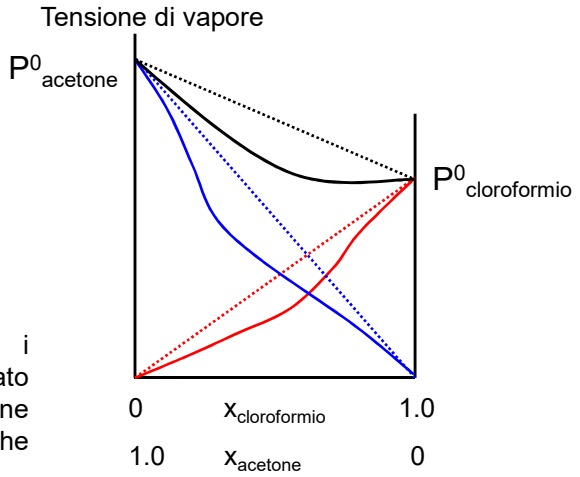


Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

Legame ad idrogeno non presente nei composti puri



Sviluppo di calore, i componenti hanno trovato in soluzione una situazione energetica più bassa che nei componenti puri.



Componenti puri = interazioni dipolo-dipolo (acetone + polare ma molto più leggero)

La pressione di vapore è inferiore a quella prevista dalla legge di Raoult

Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

AZEOTROPO DI MASSIMO

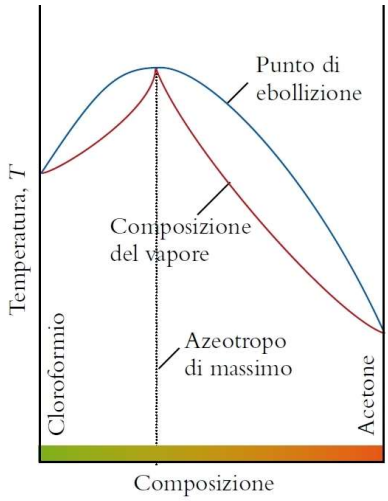
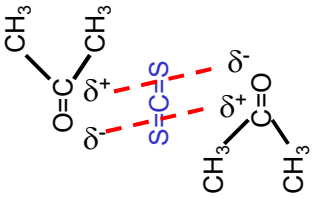


Figura 5C.11 Diagramma composizione-temperatura di un azeotropo di massimo (come acetone e cloroformio). Frazionando tale miscela rimane nel pallone la miscela azeotropica (meno volatile).

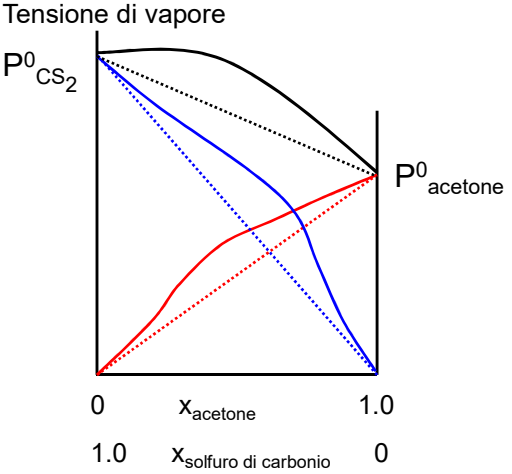
Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

Molecola lineare apolare che blocca interazioni dipolo-dipolo



Assorbimento di calore, i componenti hanno in soluzione una situazione energetica maggiore che nei componenti puri.

Tensione di vapore



La pressione di vapore è superiore a quella prevista dalla legge di Raoult

Deviazioni dal comportamento ideale di soluzioni

AZEOTROPO
DI MINIMO

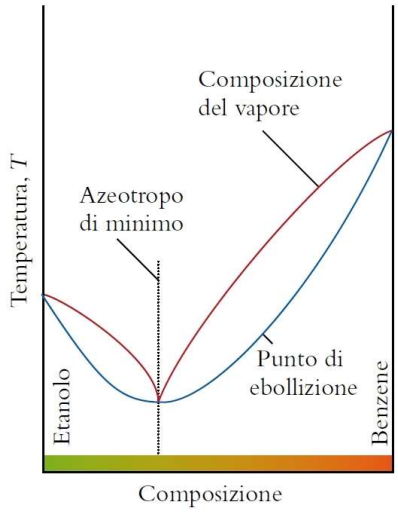


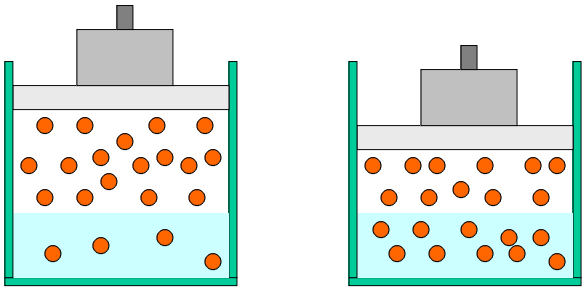
Figura 5C.10 Diagramma composizione-temperatura di un azeotropo di minimo (come etanolo e benzene). Quando si sottopone il miscuglio a distillazione frazionata si ottiene come distillato la miscela azeotropica (più volatile).

Legge di Henry

La legge di Henry stabilisce che la pressione parziale di un soluto gassoso è proporzionale alla frazione molare di quel soluto gassoso:

$$P_{soluto} = K_H \cdot x_{soluto}$$

La costante di Henry K_H dipende dal soluto, dal solvente e dalla temperatura. La quantità di gas che può passare in soluzione aumenta all'aumentare della pressione.



Aumento di pressione