Termodinamica — Lezione 6: Sistemi multifase

Equilibrio di fase · Diagramma di fase di una sostanza pura · Punto triplo e punto critico · Pressione di vapore · Clapeyron e Clausius-Clapeyron

Sistemi multifase

La maggior parte dei processi coinvolge il TRASFERIMENTO DI MATERIALE DA UNA FASE ALL'ALTRA

Es.: cambio di fase di singole specie:

a) CONGELAMENTO (passaggio liq → sol) b) EVAPORAZIONE (passaggio liq → vap)

c) CONDENSAZIONE (passaggio vap → liq) d) FUSIONE (passaggio sol → liq)

Es.: DISTILLAZIONE, ASSORBIMENTO, CRISTALLIZZAZIONE, ESTRAZIONE

Quando fate il caffè? → dissoluzione di un solido in un liquido → **LEACHING = LISCIVIAZIONE**

Equilibrio di fase

Quando una specie si trasferisce DA UNA FASE ALL'ALTRA, la velocità di trasferimento decresce fino a quando la seconda FASE è SATURA di entrambe le specie → non ne può accettare di più

QUANDO LA CONCENTRAZIONE DI TUTTE LE SPECIE IN CIASCUNA FASE NON CAMBIA PIÙ NEL TEMPO, LE FASI SI DICONO ESSERE IN EQUILIBRIO DI FASE

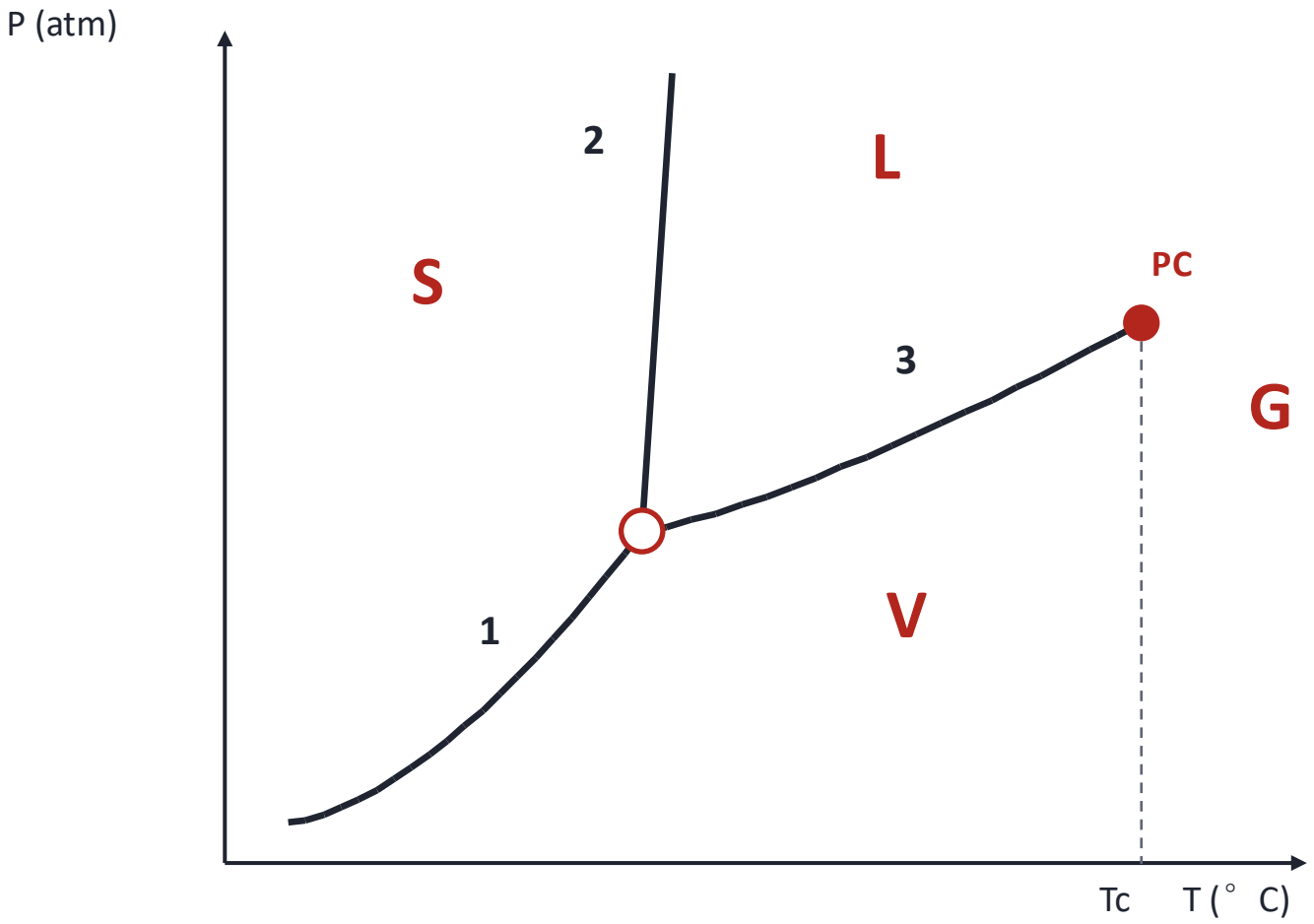
(L'efficienza dei processi separativi → dipende da come si distribuiscono le specie nelle fasi e dalla velocità di raggiungimento dell'equilibrio)

Equilibrio di fase di sistemi monocomponente

Alla maggior parte delle T e P, la maggior parte delle sostanze all'equilibrio ESISTONO IN UNA FASE SOLA: SOLIDA, LIQUIDA O AERIFORME. Tuttavia, in determinate circostanze, possono coesistere anche 2 o 3 fasi

Un DIAGRAMMA DI FASE DI UNA SOSTANZA PURA è un grafico che mostra, in funzione di P e T (o V e T), le CONDIZIONI PER CUI UNA SOSTANZA È SOLIDA, LIQUIDA, VAPORE O GAS

Diagramma di fase di una sostanza pura



○ **punto triplo**

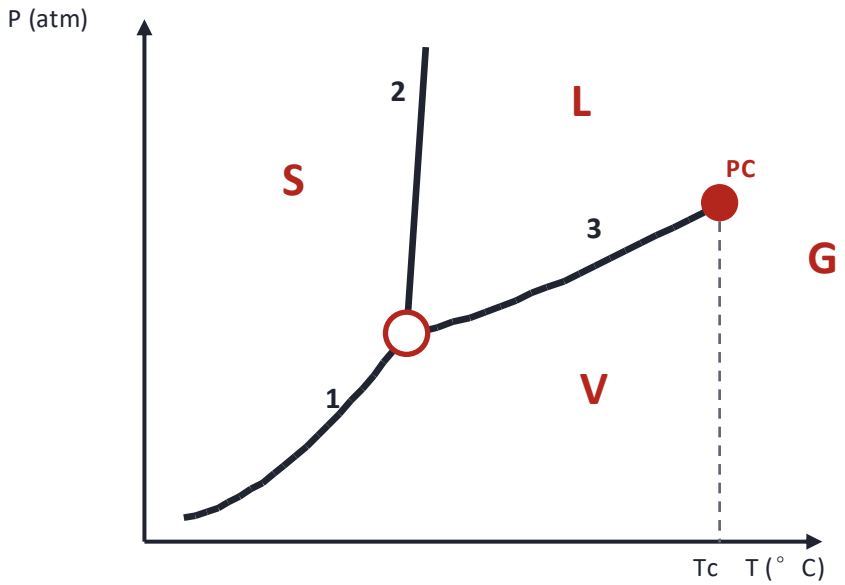
● **PC = punto critico**

S = solido, L = liquido

V = vapore, G = gas

Fissiamo ora i nomi di curva (= luogo dei punti di esistenza dell'equilibrio)

Curve 1 e 2



Curva ① → se la coppia (T, P) cade sulla curva ①: EQ. TRA FASE SOLIDA E FASE VAPORE

P = TENSIONE O PRESSIONE DI VAPORE DEL SOLIDO alla temperatura T

T = PUNTO DI SUBLIMAZIONE della sostanza alla pressione P

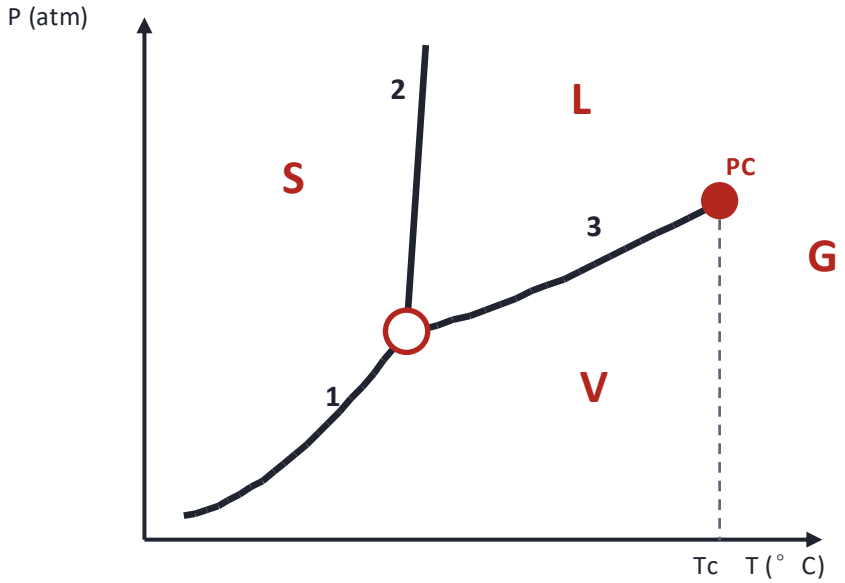
I due processi sono: SUBLIMAZIONE (S → V) e BRINAMENTO (V → S)

Curva ② → EQ. TRA FASE SOLIDA E FASE LIQUIDA

T lungo questa curva = TEMPERATURA DI FUSIONE O DI SOLIDIFICAZIONE (CONGELAMENTO) alla pressione P

I due processi sono: FUSIONE e SOLIDIFICAZIONE

Curva 3, punto triplo e punto critico



Curva ③ → EQ. TRA FASE LIQUIDA E FASE VAPORE

P = TENSIONE DI VAPORE della sostanza alla temperatura T; T = TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE

Processi → EVAPORAZIONE e CONDENSAZIONE

Nota: quando sulla curva ③ P = 1 atm → T = TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE NORMALE

ALL'INCROCIO DELLE 3 CURVE → IL PUNTO TRIPLO, in cui coesistono 3 FASI: S, L e V

LA CURVA DELL'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE TERMINA AL PUNTO CRITICO (Tc, Pc) ⇒ al di sopra e a destra del PC non possono esistere due fasi distinte e la sostanza è un GAS

(fluido supercritico se T > Tc e P > Pc, come visto nella Lezione 3)

Volatilità e pressione di vapore

Vediamo ora un concetto familiare = la **VOLATILITÀ** → tendenza di una specie a passare dallo stato liquido (o solido) allo stato vapore

→ > volatilità a una data T → > tendenza a trovarsi in fase vapore → distillazione (fase vapore più ricca della sostanza più volatile e viceversa)

LA PRESSIONE DI VAPORE È LA TENDENZA DI UNA SPECIE A PASSARE A VAPORE = MISURA DELLA SUA VOLATILITÀ ⇒ > PRESS. VAP. → > VOLATILITÀ

↳ **PARAMETRO FONDAMENTALE PER PROGETTARE IMPIANTI DI SEPARAZIONE**

Indichiamo con **p* = PRESSIONE DI VAPORE DI SOSTANZA PURA**

Equazione di Clapeyron

Per calcolarla alla temperatura T uso l'EQ. DI CLAPEYRON:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta\hat{H}v}{T\,(\hat{V}g - \hat{V}l)}$$

con T = temperatura assoluta

$\hat{V}g$ = volume molare del vapore ($\hat{V}v = \hat{V}g$ nel testo)

$\hat{V}l$ = volume molare del liquido

$\Delta\hat{H}v$ = **CALORE LATENTE DI VAPORIZZAZIONE** = calore richiesto per vaporizzare 1 mole di liquido (a T e P costanti)

Approssimazioni: verso Clausius-Clapeyron

NOTA: se P non è molto elevata → $\hat{V}l \ll \hat{V}g$ ↳ $\hat{V}g - \hat{V}l \cong \hat{V}g$

Se questo è il caso, possiamo applicare in prima battuta la legge dei gas ideali ⇒ $\hat{V}g = \frac{RT}{p^*}$

e mettendo questo nella Clapeyron e riarrangiando:

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta\hat{H}v}{R}$$

Questo mi dice che misurando p* a varie T e diagrammando ln p* vs 1/T → la pendenza è $-\Delta\hat{H}v/R$ ⇒ STIMA SPERIMENTALE DI $\Delta\hat{H}v$

Equazione di Clausius-Clapeyron

ORA: SE POSSIAMO TRASCURARE LA DIPENDENZA DI $\Delta\hat{H}v$ DA T (approssimazione) ⇒ POSSIAMO INTEGRARE L'EQUAZIONE SOPRA OTTENENDO:

$$\ln p^* = -\frac{\Delta\hat{H}v}{RT} + B$$

EQ. DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

con B = costante caratteristica della sostanza

↳ misurando p^* a $\neq T$ ⇒ retta ($\ln p^*$ vs $1/T$) con pendenza $-\Delta\hat{H}v/R$ e intercetta B

Esempio: tensione di vapore del benzene

Le misure della tensione di vapore di C_6H_6 a 2 T hanno dato i seguenti risultati:

$T_1 = 7.6$ °C $\quad p_1^* = 40$ mmHg $\quad \Rightarrow \; T_1 = 280.8$ K
$T_2 = 15.4$ °C $\quad p_2^* = 60$ mmHg $\quad \Rightarrow \; T_2 = 288.6$ K

Calcolare $\Delta\hat{H}v/R$ e B della Clausius-Clapeyron e quindi stimare p* a 42.2 °C. Poi confronto con p*exp e calcolo $\Delta\hat{H}v$

Applico la definizione di retta per 2 punti ↳ la pendenza:

$$-\frac{\Delta\hat{H}v}{R} = \frac{\ln p_2^* - \ln p_1^*}{(1/T_2) - (1/T_1)} = \frac{\ln (p_2^*/p_1^*)}{(1/T_2) - (1/T_1)} = \frac{T_1 T_2 \ln (p_2^*/p_1^*)}{T_1 - T_2}$$

Benzene: pendenza e intercetta

$$-\frac{\Delta\hat{H}v}{R} = \frac{(280.8\ \text{K} \text{ 与 } 288.6\ \text{K})\ \ln(60/40)}{(280.8 - 288.6)\ \text{K}} = \textbf{–4213 K}$$

Ora calcolo l'intercetta B (retta per 1 punto, scelgo 壓):

$$B = \ln p_1^* + \frac{\Delta\hat{H}v}{R\,T_1} = \ln 40 + \frac{4213}{280.8} = \textbf{18.69}$$

↳ la Clausius-Clapeyron è:

$$\ln p^* = -\frac{4213\ \text{K}}{T\ (\text{K})} + 18.69$$

Controllo (prova per ②): $\ln p_2^* = -\frac{4213}{288.6} + 18.69 = 4.092 \rightarrow p_2^* =$ **60 mmHg**

Benzene: p* a 42.2 °C e $\Delta\hat{H}v$

Infine T = 42.2 ° C = 315.4 K

$$\ln p^* = -\frac{4213}{315.4} + 18.69 = 5.332 \quad p^* = \textbf{207 mmHg}$$

Ora p*exp = 200 mmHg → $E\,\% = \frac{207 - 200}{200} \times 100 =$ **3.5%**

Infine: $\Delta\hat{H}v = 4213\ K \times \frac{8.314\ J}{mol \cdot K} = 35\,027\ J/mol \cong$ **35.03 kJ/mol**

Valore sperimentale ≈ 31 000 J/mol: è riferito al punto di ebollizione normale (80.1 °C). $\Delta\hat{H}v$ diminuisce all'aumentare di T, e l'abbiamo assunto costante: a 7–15 °C il valore reale del benzene è più vicino a 34 kJ/mol